ORSAY
nº d'ordre :
2162

Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e CYCLE

CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Abdelouahab HADJADJ

SUJET : MEMBRANES HYDROPHILES NON-IONISABLES OBTENUES PAR GREFFAGE RADIO-CHIMIQUE DE LA N-VINYLPYRROLIDONE DANS DES FILMS DE POLY (CHLORURE DE VINYLE).

soutenue le 21 Octobre 1976 devant la Commission d'examen

M. M. MAGAT ---------- Président

Mmes R. MARX ---------- Examinateurs

A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR ----

ORSAY
nº d'ordre :
2162

Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e CYCLE

CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Abdelouahab HADJADJ

SUJET : MEMBRANES HYDROPHILES NON-IONISABLES OBTENUES PAR GREFFAGE RADIO-CHIMIQUE DE LA N-VINYLPYRROLIDONE DANS DES FILMS DE POLY (CHLORURE DE VINYLE).

soutenue le 21 Octobre 1976 devant la Commission d'examen

M. M. MAGAT ---------- Président

Mmes R. MARX ---------- Examinateurs

A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR ----

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon père Meziane
1911-1976

A mon frère Ahmed-Zaïm
1958-1976

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement du C.N.R.S. à Bellevue, dirigé par Monsieur Adolphe CHAPIRO.

Je présente à Monsieur Michel MAGAT, Professeur à l'Université de Paris-Sud, mes remerciements de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur Adolphe CHAPIRO, Directeur de Recherche au C.N.R.S. pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir et l'attention constante avec laquelle il a suivi ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Rose MARX, Professeur à l'Université de Paris-Sud, pour la bienveillance qu'elle m'a toujours témoignée ainsi que d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Que Madame Anne-Marie JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Maître de Recherche au C.N.R.S., soit assurée de ma profonde gratitude pour l'aide et la patience dont elle a fait preuve à mon égard.

Enfin, je remercie Madame Françoise DOUVILLE pour la présentation matérielle de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0033

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION		1
CHAPITRE I	- GENERALITES	3
I.1.	RADIOLYSE DES POLYMERES	3
I.2.	CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE	5
I.2.1.	Effet de gel	7
I.2.2.	Effet de diffusion	8
I.2.3.	Influence de la température	9
I.3.	RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	10
I.3.1.	Greffage sur le poly(chlorure de vinyle)	10
I.3.2.	Greffage de la N-vinylpyrrolidone dans le polytetrafluoroéthylène par la méthode radiochimique directe	15
I.3.3.	Quelques exemples de greffage radiochimique	15
CHAPITRE II	- CONDITIONS EXPERIMENTALES	19
II.1.	POLYMERE UTILISE	19
II.2.	MONOMERE	19
II.3.	IRRADIATIONS	20
II.4.	CONDUITE DES EXPERIENCES DE GREFFAGE	21
II.5.	MESURE DU TAUX DE GONFLEMENT DES MEMBRANES	22
CHAPITRE III	- RESULTATS EXPERIMENTAUX	23
III.1.	ESSAIS PRELIMINAIRES	23
III.1.1.	Cinétique de gonflement à 25°C	23
III.1.2.	Cinétique de gonflement à 40 et 60°C	25
III.1.3.	Variation du taux de gonflement limite en fonction de la température	25
III.2.	CINETIQUE DU GREFFAGE DU POLY(CHLORURE DE VINYLE) PAR LA N-VINYLPYRROLIDONE EN SOLUTION DANS LE METHANOL	29
III.2.1.	Evaluation du taux de greffage par gravimétrie et par microanalyse	29
III.2.2.	Influence de la concentration initiale en N-vinylpyrrolidone	30

III.2.3. Influence du débit de dose 33
III.2.3.1. Concentration de 30 % en monomère 33
III.2.3.2. Concentration de 40 % en monomère 36
III.2.4. Influence de la température sur la cinétique de greffage 36

III.3. GONFLEMENT DES MEMBRANES GREFFEES 44
III.3.1. Cinétique du gonflement 44
III.3.2. Influence des conditions de préparation des membranes sur leur gonflement dans l'eau 47
III.3.3. Influence de la nature des solvants sur le gonflement 56
III.3.4. Influence de la température de gonflement dans le méthanol 59

CHAPITRE IV - DISCUSSION 63

IV.1. CINETIQUE DU GREFFAGE DE LA N-VINYLPYRROLIDONE DANS LE POLY(CHLORURE DE VINYLE) 63
IV.1.1. Influence de la concentration du monomère 63
IV.1.2. Effet de la température d'irradiation sur la cinétique de greffage 64

IV.2. PROPRIETES DES MEMBRANES GREFFEES 66
IV.2.1. Effet de la concentration en N-vinylpyrrolidone dans le mélange réactionnel 67
IV.2.2. Effet de la température d'irradiation 68
IV.2.3. Effet de la température de gonflement 68
IV.2.4. Influence de la nature des solvants sur le gonflement des membranes 69

CONCLUSION 71

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les développements récents des macromolécules ont permis aux copolymères greffés, d'obtenir une place importante par leurs propriétés particulières et leurs applications dans de multiples domaines. L'intérêt des copolymères greffés, par rapport aux copolymères statistiques, réside dans le fait que leurs propriétés physico-chimiques ne sont pas intermédiaires entre celles des matériaux de base utilisés, mais qu'ils peuvent posséder à la fois les propriétés des éléments mis en présence ou former un alliage ayant des propriétés nouvelles. Le but du présent travail était d'effectuer la synthèse de copolymères greffés poly(chlorure de vinyle)-poly(N-vinylpyrrolidone) et d'étudier les propriétés des membranes ainsi obtenues.

Le poly(chlorure de vinyle) possède, comme les autres chlorures d'alkyle, un rendement radiochimique élevé en radicaux libres, se trouvant ainsi approprié pour servir de support pour la préparation de copolymères greffés par la méthode radiochimique directe (1 à 7).

La N-vinylpyrrolidone a été choisie comme monomère à greffer en raison de son hémocompatibilité (8 à 11) ; on obtiendrait ainsi un biomatériau qui pourrait, éventuellement, être utilisé pour des applications médicales (12, 13).

Ces considérations nous ont amenés à évoquer les travaux antérieurs relatifs au greffage radiochimique de différents monomères sur le poly(chlorure de vinyle) et à l'étude des propriétés des membranes obtenues (chapitre I). Nous décrivons les conditions d'obtention des membranes dans le chapitre II. Puis nous présentons l'étude de la cinétique de greffage au chapitre III. L'étude des propriétés des membranes est abordée au chapitre IV, avant une discussion de l'ensemble de nos résultats, qui fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE I

GENERALITES

I. 1. RADIOLYSE DES POLYMERES

Les polymères sont des composés organiques et sous l'action du rayonnement ils subissent les mêmes transformations chimiques que les composés monomoléculaires.

Deux transformations principales sont observées lors de l'irradiation d'un polymère en atmosphère inerte :

a) La réticulation par soudure des macromolécules entre elles, par des ponts transversaux (14, 15).

b) La dégradation par rupture des liaisons de la chaîne principale.

Les deux processus coexistent en général mais l'un ou l'autre peut-être prédominant.

Si l'irradiation est effectuée en présence d'air, on peut observer une dégradation pour un polymère qui normalement se réticule. Ainsi le poly(chlorure de vinyle) irradié en présence d'air se dégrade, tandis que, sous vide, on observe une réticulation du polymère.

activation du polymère — Formation de radicaux polymériques

Combinaison de deux radicaux polymériques

Réticulation

L'évolution du processus vers une réticulation ou une dégradation, ne dépend que de la nature chimique du polymère irradié.

Dans le cas du poly(chlorure de vinyle) les énergies de liaison des atomes contenus dans la molécule sont, selon les données de COTTRELL (16) :

C-C 83 Kcal (en prenant comme modèle la molécule d'éthane)

C-H 94 Kcal (en prenant pour modèle la liaison C-H de $\left((CH_3)_2H\text{-}CH\right)$

C-Cl 81 Kcal valeur moyenne.

L'examen de ces valeurs montre que les liaisons les plus fragiles de la molécule de PVC sont C-Cl et C-C. On peut admettre que, sous l'action des rayonnements ionisants, les liaisons C-Cl et C-C seront les plus vulnérables. Cependant, la coupure de la chaîne de PVC par rupture des liaisons C-C, n'a pu être mise en évidence (17). Dans ce cas, il est fort probable que la faible mobilité des macroradicaux formés leur permette de se recombiner, ce qui évite la scission.

La rupture des liaisons C-H, relativement très solides, ne semble pas être importante sous l'effet direct du rayonnement. Les travaux de CHAPIRO (18) ont montré que l'irradiation sous vide du PVC non plastifié aboutissait à une déchlorhydratation du polymère. Un mécanisme, reposant

sur l'arrachement des atomes d'hydrogène par les radicaux Cl· formés, peut être proposé, selon le schéma suivant :

$$-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2- \rightsquigarrow -\dot{C}H-CH_2-CHCl-CH_2- + Cl\cdot$$

$$-\dot{C}H-CH_2-CHCl-CH_2- + Cl\cdot \longrightarrow -CH=CH-CHCl-CH_2- + HCl$$

L'atome de chlore, qui se trouve placé en α de la double liaison ainsi créée, est un chlore allylique qui est très mobile, un deuxième HCl s'enlève donc encore plus facilement, puis un troisième..... et on obtient un système de doubles liaisons conjuguées :

$$-CH=CH-CHCl-CH_2- \longrightarrow -CH=CH-CH=CH- + HCl$$

La coloration du PVC, irradié sous 2-3 Mrad, s'explique par la présence des groupes polyéniques formés dans ces réactions. Cette coloration varie avec les plastifiants et stabilisants contenus dans le PVC. Quels que soient les détails de ces processus, on peut admettre, que le premier effet, résultant de l'irradiation du PVC sous vide, est la coupure de la molécule de PVC en un macroradical et un petit radical R· (Cl·) selon la réaction :

$$A - A - A - A \rightsquigarrow A - A - A - \dot{A} + R\cdot$$

Le rendement G(R·) du PVC est de l'ordre de 10. La réticulation du PVC nécessite des doses importantes (30 Mrad) et pourrait se produire par interaction entre les radicaux primaires et les doubles liaisons des chaînes voisines.

I. 2. CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui comporte trois étapes : une étape d'amorçage, où le monomère M soumis au rayonnement, donnera naissance à

des radicaux libres $\dot{R}$, puis une étape de propagation et une de terminaison.

Dans le cas de l'état stationnaire ———— ———— et en supposant, que les réactions de terminaison sont bimoléculaires, la vitesse globale de polymérisation V est donnée par l'expression :

$$V = k_p \cdot k_t^{-1/2} (\phi_M I)^{1/2} (M)^{3/2} \qquad (1)$$

où k_p et k_t sont les constantes de vitesse de propagation et de terminaison, ϕ_M le rendement en radicaux libres, I l'intensité du rayonnement, M la concentration du monomère. En présence de solvant, la vitesse d'amorçage dépendra du rendement radicalaire du solvant, si celui-ci est différent du rendement radicalaire du monomère. La vitesse d'amorçage est une fonction des rendements en radicaux du monomère et du solvant :

$$V_a = f\left[\phi_M (M), \phi_S (S)\right] \qquad (2)$$

où ϕ_S et (S) sont, respectivement, le rendement radicalaire et la concentration du solvant S.

Dans les systèmes, où le processus de transfert est absent, la vitesse est donnée par une relation linéaire :

$$V_a = \left[\phi_M (M) + \phi_S (S)\right] I \qquad (3)$$

Le greffage radiochimique direct a lieu en irradiant un polymère P en présence d'un monomère M

$$P \rightsquigarrow 2\,P^{\cdot} \text{ ou } P^{\cdot} + R^{\cdot} \qquad (4)$$

$$M \rightsquigarrow M^{\cdot} \qquad (5)$$

Les vitesses d'amorçage des réactions (4) et (5) sont

respectivement :

$$V_a = \phi_P \; I\,(P) \quad \text{et} \quad V_a = \phi_M \; I(M)$$

Les macroradicaux P$^{\cdot}$ vont amorcer la polymérisation du monomère M et donner le copolymère greffé. Les radicaux R$^{\cdot}$ et M$^{\cdot}$ conduisent à la formation d'homopolymère. Pour augmenter le rendement de la réaction de greffage, il faudra choisir un rendement radicalaire minimum du monomère :

$$\phi_M << \phi_P$$

I. 2.1. Effet de gel

Dans une polymérisation "normale", la vitesse de polymérisation radiochimique d'un monomère, V, est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose. Mais, une diminution de la vitesse de terminaison bimoléculaire peut conduire à un exposant du débit de dose, compris entre 0,5 et 1 (équation 1, p. 6). Cet effet intervient lorsque le milieu réactionnel est très visqueux et que la mobilité des chaînes croissantes diminue. Il en résulte que la réaction de terminaison se trouve fortement ralentie et que la combinaison des macro-radicaux peut même être supprimée (19, 20). Les caractères cinétiques liés à cet effet de gel sont dus à l'absence de l'état stationnaire et on observera, par exemple, une accélération de la réaction dès qu'une conversion critique est atteinte. Dans un tel système, la vitesse croît régulièrement avec la conversion et les chaînes continuent à croître lorsqu'on arrête l'irradiation. Toutes ces perturbations rendent difficile l'interprétation quantitative de la réaction. L'expérience montre que la relation classique (6) entre la vitesse globale et la racine carrée de la vitesse d'amorçage, ($V_a = \phi_P \left[P^{\cdot}\right] + \phi_S \left[S\right]$)

$$V_g = k_p \; k_t^{-1/2} \left[\phi_p (P)\right]^{1/2} \; I^{1/2} \left[M\right] \qquad (6)$$

n'est plus valable, l'exposant de la vitesse d'amorçage étant

compris entre 0,5 et 1.

L'addition d'un solvant de l'homopolymère formé peut diminuer l'effet de gel et ralentir le greffage. L'effet de gel se manifeste dans la plupart des réactions de greffage.

I. 2.2. Effets de diffusion

Le greffage s'effectue souvent en phase hétérogène. Initialement, le polymère à l'état solide baigne dans un excès de monomère ou dans un mélange monomère-solvant. Le monomère diffuse dans le polymère. Lorsque la réaction a lieu dans un polymère gonflé de monomère, la concentration instantanée du monomère diminue très rapidement et le greffage tend vers un taux limite, réglé par la concentration initiale du monomère. Pour des taux de greffage plus élevés, le monomère additionnel est généralement amené par immersion du polymère dans un excès de monomère ; au cours de la réaction, le monomère consommé par greffage est remplacé par diffusion. Cette diffusion est un processus relativement lent ; elle peut devenir le facteur principal qui détermine la cinétique de la réaction globale (21 à 24). L'effet de diffusion apparaît clairement, lorsqu'on augmente la vitesse d'amorçage du greffage, tout en maintenant les autres conditions constantes. Il est déterminé par les deux processus compétitifs :

-la diffusion du monomère dans le film et sa polymérisation. Lorsque la vitesse de polymérisation est supérieure à la vitesse de diffusion, la réaction est contrôlée par la diffusion. Le greffage peut se limiter à une couche superficielle. Le copolymère greffé obtenu n'est pas homogène. Par contre, en opérant avec de faibles débits de dose, le greffage s'effectue avec homogénéité dans la masse du polymère. La vitesse de greffage est plus faible que la vitesse de diffusion ce qui permet de maintenir un renouvellement du monomère dans le polymère.

Souvent, le copolymère greffé est plus compatible avec le monomère que le polymère de départ, il s'en suit

que la concentration du monomère varie au cours du greffage. L'établissement des relations cinétiques est rendu délicat, puisque cette concentration commande à la fois, la vitesse de propagation des chaînes croissantes et l'importance de l'effet de gel. L'homopolymérisation, qui se développe parallèlement au greffage, diminue la concentration du monomère dans la phase liquide et accroît la complexité du phénomène.

I. 2.3. Influence de la température

La température a un rôle très important dans une réaction aussi complexe que celle du greffage.

En effet, une élévation de la température doit accélérer la réaction de propagation comme dans les polymérisations classiques, mais elle augmente, également, la mobilité des chaînes croissantes dans le milieu réactionnel visqueux, ce qui facilite les réactions de terminaison par interaction de deux chaînes croissantes. Cet effet a pour conséquence une réduction de l'"effet de gel" et peut diminuer la vitesse de greffage.

Dans le cas des polymérisations en milieu homogène, l'énergie d'activation globale, E, est donnée par l'expression :

$$E = 1/2\ E_a + E_p - 1/2\ E_t$$

où E_a est l'énergie d'activation partielle, correspondant à la réaction d'amorçage ;

E_p est l'énergie d'activation partielle, correspondant à la réaction de propagation ;

E_t est l'énergie d'activation partielle, correspondant à la réaction de terminaison.

Pour la plupart des monomères E_p est d'environ 5-8 Kcal.mole^{-1}, E_t est de l'ordre de 2 à 3 Kcal·mole^{-1}. La valeur de E_a dépend des conditions d'amorçage. Pour les amorçages photochimiques ou radiochimiques elle est nulle. Pour l'amorçage par voie thermique ou chimique elle est généralement de 20 à 30 Kcal·mole^{-1}. Du point de vue théorique, l'éner-

gie d'activation globale de la polymérisation radiochimique, peut être estimée à environ 4-5 Kcal.mole^{-1}, mais en considérant les différents phénomènes que nous venons d'examiner, le rôle de la température devient extrêmement complexe. Ainsi MAYO (25) a déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'amorçage du styrène à 28,9 Kcal.mole^{-1}. Un récent travail effectué par FOËX (26) donne E_a = 25,8 Kcal.mole^{-1}. Nous avons vu, que la température influe sur les différentes phases du greffage, ce qui veut dire, qu'elle agit sur la longueur des branches greffées (27).

Ainsi, une élévation de la température d'irradiation, peut augmenter ou diminuer la longueur des greffons, selon que c'est la réaction de propagation ou la réaction de transfert de chaîne qui devient prépondérante. Dans ce dernier processus, si le monomère possède une constante de transfert élevée, la formation supplémentaire d'homopolymère conduit à une diminution du rendement de greffage.

I. 3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

I. 3.1. Greffage sur le poly(chlorure de vinyle)

Plusieurs travaux ont déjà été consacrés au greffage radiochimique de différents monomères vinyliques sur le poly(chlorure de vinyle). Deux méthodes de greffage radiochimique ont été principalement utilisées :

a) la méthode directe où on irradie, en absence d'oxygène, un polymère en présence du monomère à greffer (28 à 38) ;

b) la méthode par peroxydation : on irradie le polymère, en présence d'oxygène, et on décompose ensuite, thermiquement, les peroxydes polymériques, en présence du monomère à greffer (39 à 43).

CHAPIRO, GOETHALS et JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR (28) ont étudié le greffage radiochimique du styrène et du méthacrylate de méthyle, sur des films de PVC, par la méthode directe. La cinétique de greffage du méthacrylate de méthyle pur est très différente de celle du styrène. Dans le cas du méthacrylate de méthyle pur, la représentation des courbes de conversion, en coordonnées logarithmiques, donne des droites

dont la pente est pratiquement indépendante du débit de dose et égale à 2.

Ainsi, le taux de greffage croît comme le carré du temps. Dans le domaine des débits de dose étudiés (0,15 et 37,5 rad/sec), les vitesses instantanées, déterminées pour un taux de conversion donné, en fonction de l'intensité du rayonnement, obéissent à la relation classique : $V = KI^{0,5}$. La terminaison de la réaction s'effectue par interaction de deux chaînes croissantes, malgré la viscosité élevée du milieu réactionnel. La cinétique de la réaction de greffage n'est pas affectée par la diffusion du monomère, ce qui est en accord avec le gonflement, assez rapide, du polymère dans le méthacrylate de méthyle.

Par contre, le greffage du styrène sur le PVC s'effectue en deux étapes. La réaction est d'abord rapide, jusqu'à un taux de greffage P/P_0 1,5 à 1,6, ensuite le greffage se poursuit avec une plus faible vitesse. Pour les taux de greffage supérieurs à 2, une accélération semble se produire à certains débits de dose. La vitesse initiale de greffage, dans le domaine de débits de dose examinés, dépend très peu des débits de dose. Il résulte de ce travail, que la réaction de greffage est dominée par la diffusion du monomère dans le film et une réaction lente de terminaison. Dans les systèmes où la diffusion du monomère est lente, ce phénomène tend à contrôler la réaction dès que le polymère, initialement gonflé, s'appauvrit en monomère. Cet effet a été observé lors du greffage du styrène pur et du méthacrylate de méthyle en solution dans le tetrachlorure de carbone. La vitesse de greffage diminue quand le taux de greffage dépasse le taux de gonflement initial du film. L'examen du gonflement des films greffés, dans le toluène et l'acétate de méthyle pour les films greffés, respectivement, de styrène et de méthacrylate de méthyle, montre que le gonflement est plus rapide que celui du polymère initial et le taux de gonflement à l'équilibre augmente avec le taux de greffage.

CHAPIRO et MATSUMOTO (29) ont montré l'importance de l'influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de PVC par la méthode radiochimique directe.

La vitesse d'amorçage est indépendante de la température. La diffusion du monomère, à l'intérieur du film, est favorisée par une élévation de la température et conduit à des caractères plus simples de la cinétique de greffage. Les courbes de conversion sont pratiquement linéaires et la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité. Cependant, ces auteurs, ont observé pour les taux de greffage élevés, l'apparition de "poches" remplies de polystyrène qui augmentent de volume avec l'avancement de la réaction. Ce phénomène est attribué à une diffusion préférentielle du styrène, vers les régions riches en polystyrène et pourrait expliquer en partie une courbure vers l'axe des abscisses, aux faibles intensités, des courbes de conversion.

Peu de temps après, JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR (30) greffe des mélanges styrène-acrylonitrile sur le PVC à 20°C par la méthode radiochimique directe. Lors des essais de gonflement, des fissures ont été observées dans le film de PVC. La formation de ces fissures se produisait quand le gonflement était le plus rapide, indiquant, ainsi, la rupture de chaînes polymériques. CERESA (44) a montré que, durant le gonflement du poly(méthacrylate de méthyle) de très haut poids moléculaire, les forces mécaniques, mises en jeu, étaient capables de rompre des liaisons chimiques, qui pourraient amorcer une réaction de greffage en présence d'un monomère vinylique. Il a préparé ainsi des polymères séquencés de poly(méthacrylate de méthyle) avec les monomères suivants : acrylonitrile, styrène, chlorure de vinyle. D'après CERESA, un polymère légèrement réticulé peut se comporter de la même façon qu'un polymère de très haut poids moléculaire. Le PVC utilisé par JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR n'est pas d'un très haut poids moléculaire ($\overline{M}_n$ = 40 000) et n'est pas réticulé. La fissuration observée est attribuée au fait, que le monomère utilisé est

un mauvais solvant du polymère. Le gonflement lent atteint une zone superficielle et le film devient hétérogène. Cette hétérogénéité produit des tensions qui peuvent provoquer des ruptures des chaînes polymériques, permettant une nouvelle méthode de synthèse de polymères séquencés par mécano-chimie

ROUDEIX (32) a préparé le copolymère greffé poly(vinyl-4-pyridine)-PVC par la méthode radiochimique directe. La dilution de la vinyl-4-pyridine dans le méthanol, s'est avérée nécessaire, pour conserver la structure fibreuse du PVC. Le greffage est limité à la surface du polymère pour les faibles taux de conversion. Un greffage homogène est obtenu pour les taux de conversion élevés, atteignant, après 46 heures d'irradiation, 150 % pour un mélange contenant 40 % de monomère.

En irradiation continue, la vitesse de greffage diminue régulièrement et devient très faible, à température ordinaire, pour un taux de greffage de 90 %. A 50°C, la réaction est plus rapide et le ralentissement n'est observé que pour un taux de greffage de 200 %.

L'énergie d'activation de cette réaction est égale à $6,85 \pm 0,5$ Kcal·mole^{-1}. Des mesures de taux de reprise d'humidité (atmosphère humidité relative 65 %) montrent que ce taux de reprise croît régulièrement avec le taux de greffage.

CHAPIRO et GOULOUBANDI (36) ont soumis, aux rayons gamma, des films de PVC plongés dans différents mélanges acide méthacrylique-chlorure de méthylène. La vitesse de greffage obéit à la relation $V = KI^{0,6}$ et l'énergie d'activation de la relation entre 20 et 60°C est de 4 Kcal·mole^{-1}. Un effet de gel apparaît lors de la réaction de greffage. L'étude, du gonflement des films greffés, a fait apparaître une propriété inattendue : les films greffés d'acide méthacrylique ne gonflent, ni dans l'eau ni dans le méthanol, même pour des taux de greffage élevés, bien que le poly(acide méthacrylique) soit soluble dans l'eau et le méthanol. Ce fait est,

d'autant plus remarquable, que des films de poly(tetrafluoro-éthylène) greffés d'acide acrylique (37, 31) ou d'acide méthacrylique (56), gonflent dans l'eau.

Par contre, les films de PVC greffés gonflent dans le dichloro-1,2-éthylène solvant du PVC. La microstructure des copolymères greffés détermine donc le comportement des films. Dans ce cas, le degré de compatibilité (l'acide méthacrylique présente une affinité pour le PVC), entre le poly(acide méthacrylique) et le PVC produit un enchevêtrement entre les branches greffées et les macromolécules de PVC. Ainsi l'eau, précipitant énergique du PVC qui est un des composants du copolymère greffé, ne pourra franchir la barrière formée par l'enchevêtrement des macromolécules des deux constituants du copolymère greffé. Le dichloro-1,2-éthylène est un précipitant moins "énergique", vis-à-vis du poly(acide méthacrylique), que l'eau ou le méthanol vis-à-vis du PVC et serait absorbé.

Une étude ultérieure, entreprise par GOULOUBANDI et CHAPIRO (45), sur le gonflement des films de PVC greffés d'acide acrylique et d'acide méthacrylique, montre que les films de PVC greffés d'acide acrylique atteignent un taux de gonflement plus élevé dans l'eau que dans le méthanol. De nouveau un comportement inattendu se manifeste : les films greffés à l'état gonflé restent rigides. Ce qui suggère que le squelette macromoléculaire du PVC ne subit aucune déformation, sous l'action des agents de gonflement. Seuls les sites hydrophiles s'entourent de molécules de solvant. Les films de PVC, greffés d'acide acrylique, possèdent la propriété suivante : leur taux de gonflement augmente avec la température. Ce phénomène, lorsqu'on refroidit les films gonflés, n'est pas réversible. Ces auteurs l'attribuent à une relaxation des chaînes de PVC, au-dessus de la température de transition vitreuse. En refroidissant, le squelette PVC demeure dans cette configuration, empêchant, ainsi une désorption du solvant inclus dans la matrice gonflée. Une étude de la microstructure de ces copolymères apporterait des renseignements,

permettant de mieux comprendre le comportement du PVC greffé, vis-à-vis de différents solvants.

I. 3.2. Greffage de la N-vinylpyrrolidone dans le poly(tetrafluoroéthylène) par la méthode radiochimique directe

CHAPIRO, OPPELT, MOREL et JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR (46) ont montré que le greffage de la N-vinylpyrrolidone permet d'introduire des branches polymériques hydrophiles dans le PTFE. Ils ont trouvé, que la structure fine de ces films influence le gonflement dans l'eau, mais non dans les solvants organiques. Il est intéressant de noter, que les films, préparés en solutions pyridiniques, atteignent un taux de gonflement limite, plus élevé dans l'eau que dans le méthanol en moins d'une minute à 25°C. Le taux de gonflement limite dans l'eau croît avec le taux de greffage et varie très légèrement avec la température à laquelle étaient préparées les membranes. Pour un taux de greffage donné, le taux de gonflement croît avec la concentration du monomère, utilisé lors de la prépararation des membranes et décroît avec le débit de dose. Les auteurs concluent que le taux de gonflement est d'autant plus élevé que la longueur des branches greffées est plus grande.

I. 3.3. Quelques exemples de greffage radiochimique

Il est intéressant d'examiner le coefficient β qui mesure l'importance de l'auto-accélération de greffage. Lorsque la représentation logarithmique des courbes de conversion conduit à des droites dans un grand intervalle de conversion, le coefficient β peut servir à caractériser le comporte-

ment cinétique de quelques réactions d'homopolymérisation et de greffage (voir Tableau I).

On remarque que β, qui représente l'exposant du temps dans la relation,

$$\frac{P-P_o}{P_o} = Kt^{\beta}$$

peut dépendre de différents facteurs. Pour une température donnée, β dépend peu de l'intensité du rayonnement. L'auto-accélération, observée dans le greffage et de nombreuses polymérisations, peut s'effectuer, soit en milieu précipitant soit dans un milieu à viscosité élevée. Cette auto-accélération est attribuée à un ralentissement de la réaction de terminaison, par interaction entre deux chaînes croissantes, plus ou moins fortement occlues dans le système.

Lorsque le greffage a lieu au sein d'un polymère gonflé à l'équilibre, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, le monomère diffusera du mélange monomère-solvant vers le copolymère greffé, ce qui augmente la concentration locale du monomère autour des chaînes croissantes. En général, lorsque la réaction s'effectue en milieu homogène, l'exposant β doit dépendre, à la fois, du degré d'occlusion des chaînes croissantes causé par l'effet de gel et de la vitesse de diffusion du monomère vers ces chaînes croissantes. Souvent, β décroît lorsque la température s'élève. C'est ainsi que dans le système styrène-PVC, β est proche de l'unité à 60°C (29). Ce résultat suggère, que l'élévation de température a pour effet d'accroître la mobilité des chaînes croissantes et qu'à 60°C il s'établit un état stationnaire. Cependant, la valeur de l'exposant α de l'intensité , varie de 0,5 à 0,7 quand la température s'élève de 19 à 60°C, ce qui indique que la partie linéaire des courbes résulte d'un phénomène de compensation, entre l'auto-accélération causée par l'effet de gel et un ralentissement dû au contrôle de la réaction par la diffusion du monomère.

Tableau I

leurs des coefficients d'auto-accélération β, des exposants de l'intensité α et de l'énergie d'activation pour quelques réactions de polymérisation et de greffage

Système envisagé	β	α	E	Références
effage de la NVP(25%) dans des films de PVC à), 40 et 60°C	1,0		-1,71	Présent travail
effage de la NVP dans des films de PVC à 20°C	1,0-1,5	0,8 -0,9		" "
effage du styrène dans des films de PVC à °C	0,7-1,0	0,5		29
olymérisations "normales"	1,0	0,5		
olymérisation du chlorure de vinyle en asse	1,8-2,2	0,59		47
-vinylpyrrolidone		1,25		48
effage du styrène dans des films de PVC 20°C		0,06		28
effage du méthacrylate de méthyle dans des ilms de PVC à 20°C	2,0	0,5		28
effage de l'acide méthacrylique dans des ilms de PVC à 20°C		0,6	4	36
effage de l'acrylonitrile dans des films e PVC plastifiés peroxydés		1,53		43
effage du styrène dans des films de PVC ar préirradiation			-1,3	42
effage de la vinyl-4-pyridine dans des ilms de PVC à 25°C			6,85	32
effage de la NVP en solution dans la pyri- ine dans des films de PTFE à 20°C	2,3	0,91		46
effage de la NVP en solution dans la pyri- ine dans des films de PTFE à différentes empératures	2,5		8,4-10	46
effage de la vinyl-4-pyridine (+ 25 % eau) ans des films de PTFE à 20, 30°C	4,8	0,47	6,6	49

Des valeurs très grandes de β,(entre 2 et 3) sont observées dans les systèmes PTFE-styrène, PTFE-vinyl-4-pyridine, PTFE-vinylpyrrolidone. L'inertie chimique du PTFE explique ce phénomène,car seuls les centres actifs,créés à sa surface,sont accessibles au monomère et peuvent amorcer la réaction de greffage. Puis,la réaction se propage dans la masse du film et la zone intéressée par la réaction croît.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

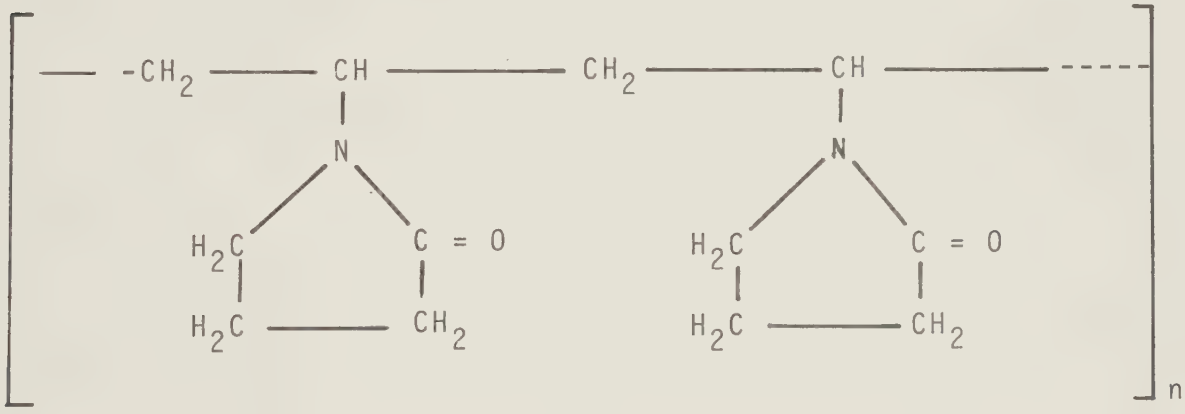
II. 1. POLYMERE UTILISE

Nous avons utilisé le poly(chlorure de vinyle) commercial non plastifié, Armodur de la Société Armosig. Il se présente sous la forme de films de 0,30 mm d'épaisseur. Des feuillets étaient découpés dans des films, dépoussiérés, lavés au méthanol, séchés sous vide puis pesés. Le poids des échantillons variait de 0,05 à 0,1 g. La masse moléculaire du polymère utilisé est $\overline{M}_v$ = 42 000 et la température de transition vitreuse T_v = 70°C.

II. 2. MONOMERE

La N-vinylpyrrolidone est facilement dégradable thermiquement et sensible à la lumière.

La polymérisation s'effectue par ouverture de la double liaison vinylique pour donner :



La polyvinylpyrrolidone (PNVP), polybase de Lewis, présente une forte densité de sites nucléophiles capables de jouer un rôle d'accepteur de protons dans une liaison hydrogène. Ces liaisons hydrogène et les interactions moléculaires comme les forces

dipolaires sont des facteurs importants qui permettront d'interpréter le comportement des membranes obtenues vis-à-vis du solvant. L'absence d'interactions entre les sites actifs de la PNVP lui permet de garder son pouvoir accepteur vis-à-vis des réactifs électrophiles. Ainsi la forte affinité de l'eau, des alcools et des cétones pour les sites actifs du polymère le rend soluble. Il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les éthers. La PNVP est hémocompatible ; elle a été utilisée pendant la dernière guerre mondiale, sous forme de solution aqueuse à 3,5 %, comme plasma sanguin artificiel. En effet, elle stimule la formation de globules rouges par la moëlle osseuse et se comporte comme des anti-toxines.
Nous avons utilisé la N-vinylpyrrolidone fournie par FLUCKA. Pour la purifier nous l'avons bidistillée sous pression réduite (5-6 Torr) à 95°C. Le monomère distillé était conservé à basse température à l'abri de la lumière.

Le solvant utilisé est le méthanol (PROLABO R.P.).

II. 3. IRRADIATIONS

Nous avons utilisé pour nos expériences deux sources de Co^{60} de 500 et 1000 curies du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement du C.N.R.S.

L'interaction des rayonnements ionisants avec la matière s'exprime quantitativement par l'énergie absorbée par la substance. Le rad est l'unité de dose correspondant à l'absorption de 100 ergs par gramme de la matière, ce qui est équivalent à $6{,}24 \cdot 10^{13}$ $eV \cdot g^{-1}$.

Dans notre étude nous avons utilisé le dosimètre au sulfate ferreux de Frick. Cette méthode de dosimétrie est basée sur l'oxydation des ions ferreux Fe^{++} en ions ferriques Fe^{+++} sous l'influence du rayonnement. Une solution aqueuse de sel de Mohr $(NH_4)_2$ Fe SO_4 $6H_2O$ 10^{-2} $mole \cdot \ell^{-1}$ 0,8N SO_4H_2, est fraîchement préparée.

L'eau employée est bidistillée et préalablement traitée au permanganate de potassium pour la débarrasser de traces organiques. L'irradiation de la solution aqueuse de sel de Mohr s'effectue dans des tubes à essai en verre pyrex

de même dimension que ceux de nos expériences de greffage. Le rendement radiochimique de la réaction $Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$ est égal à $G(Fe^{+++}) = 15,5$. Les ions Fe^{+++} ont été dosés à l'aide d'un spectromètre UV Jobin-Yvon à une longueur d'onde $\lambda = 304$ nm. La dose absorbée est liée à la densité optique d par la relation $D_{(rad)} = d \times 2,9016 \times 10^4$. La constante numérique a été calculée en admettant $G(Fe^{+++}) = 15,5$.

Nous avons utilisé les débits de 75, 196 et 542 $rad \cdot mn^{-1}$. Les différentes doses auxquelles nous avons soumis nos échantillons étaient obtenues en faisant varier le temps d'exposition aux rayonnements. L'installation pour irradier à une température autre que celle de la source $(20 \pm 1°C)$ était constituée par un vase Dewar fixe contenant le support tournant dans un bain d'huile avec contrôle de température par thermomètre de contact Vertex.

Le chauffage était assuré par un plongeur chauffant relié au thermomètre. La précision de ce système était de $\pm$ 0,5°C.

II.4. CONDUITE DES EXPERIENCES DE GREFFAGE

Les solutions utilisées comprenaient le monomère et un solvant, le méthanol. L'ampoule avec un film de PVC était soudée directement au ballon contenant la solution à distiller. La solution était dégazée sur un banc à vide. Les cycles congélation-dégazage-fusion ont été répétés quatre fois afin d'éliminer au maximum les traces d'oxygène. Le premier dégazage s'effectuait sous vide primaire, les trois autres sous vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure ($4 \cdot 10^{-5}$ Torr). La solution dégazée était distillée ensuite dans l'ampoule contenant le film de PVC. Les ampoules étaient scellées sous vide puis conditionnées à la température d'irradiation dans un bain thermostaté.

Après irradiation les films greffés sont d'abord lavés au méthanol puis maintenus dans ce solvant durant 24 heures, ce qui permet d'en extraire le monomère non consommé ainsi que l'homopolymère éventuellement formé sous le rayonnement. Ces films sont ensuite séchés sous vide jusqu'à poids constant.

Le taux de greffage est déterminé parallèlement par pesée et par microdosage élémentaire. Par gravimétrie, le taux de greffage s'exprime en pourcentage par rapport au poids initial selon l'expression suivante :

$$\frac{P-P_o}{P_o} \times 100$$

où P est le poids du film après irradiation

P_o est le poids initial du film.

Le microdosage de l'azote et du chlore permet de calculer respectivement les taux de PNVP et de PVC dans les membranes.

Le rapport $\frac{P_{PNVP}}{P_{PVC}} \times 100$ donne le taux de greffage.

Nous avons établi les courbes de conversion en utilisant les valeurs de taux de greffage déterminés par ces deux méthodes. Ces résultats concordent , les différences se situant dans la marge des erreurs expérimentales.

II.5. MESURE DU TAUX DE GONFLEMENT DES MEMBRANES

Le gonflement des films de PVC ainsi que des membranes greffées s'effectuait par leur immersion durant un temps déterminé dans les mélanges (monomère-méthanol) et solvants (eau, méthanol) à des températures comprises entre 25 et 80°C. Les échantillons étaient placés dans des tubes contenant les agents de gonflement et maintenus dans un bain thermostaté. Le taux de gonflement est donné par l'expression suivante :

$$\frac{P_g - P_s}{P_s} \times 100$$

où P_g est le poids de l'échantillon gonflé

P_s le poids de l'échantillon sec.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III. 1. ESSAIS PRELIMINAIRES

III. 1.1. Cinétique de gonflement à 25°C

Le PVC est soluble dans la N-vinylpyrrolidone ; pour le maintenir sous forme de films pendant le greffage il a été nécessaire d'additionner le monomère d'un précipitant du polymère, le méthanol. On sait que la cinétique de greffage radiochimique des films de polymère est tributaire de la vitesse de diffusion du monomère à l'intérieur de ces films et qu'elle peut être modifiée par l'addition de solvants (28 , 29). Le rôle des solvants consiste soit à augmenter la vitesse et le taux de gonflement soit, au contraire, et c'est notre cas, à les affaiblir. Ainsi l'étude de la vitesse de gonflement du polymère, à différentes températures, et du temps nécessaire pour atteindre le gonflement à l'équilibre s'imposait pour chaque composition du mélange monomère-solvant. Dans ce qui suit nous allons représenter les résultats obtenus sur le gonflement des films de PVC. On a examiné l'évolution du gonflement, au cours du temps, du PVC maintenu à 25°C dans les mélanges contenant de 20 à 60 % de monomère dans le méthanol (Fig. 1). Nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe suivant. La figure 1 montre que l'équilibre de gonflement est atteint en 24 heures (courbes 1 à 6) et que la vitesse de gonflement croît lorsque les mélanges s'enrichissent en NVP. Le taux de gonflement limite varie de 20 à 110 % quand la teneur en monomère dans le mélange passe de 20 à 50 %. Remarquons que dans le mélange à 60 % de monomère (courbe 7 de la Fig. 1), après 24 heures de séjour le taux de gonflement est très élevé (320 %) sans que l'équilibre soit atteint. Après le gonflement les films sont plongés pendant 24 heures dans du méthanol pour faciliter l'extraction du monomère. Le

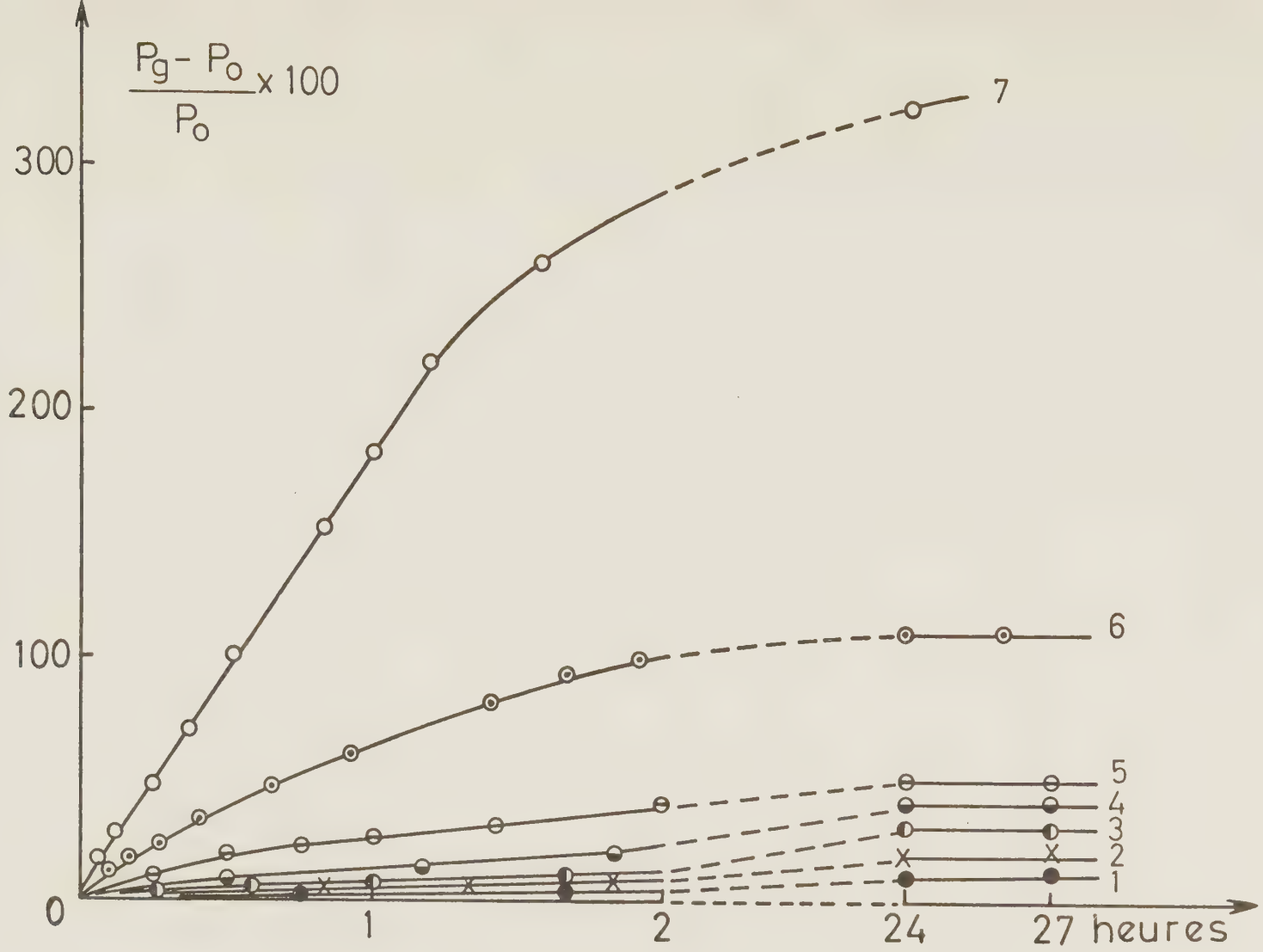


Figure 1 : Gonflement des films de PVC à 25°C dans les mélanges de N-vinylpyrrolidone avec le méthanol. Les teneurs en monomère dans les mélanges sont données en % en volume.
Courbe 1 : 20 ; 2 : 25 ; 3 : 30 ; 4 : 35 ; 5 : 40 ; 6 : 50 ; 7 : 60

gonflement des films peut donner lieu à une extraction de fraction de bas poids moléculaire de PVC. Par ailleurs, le séchage sous vide jusqu'à poids constant n'assure pas une évacuation complète des liquides, aussi bien de solvant que de monomère. Le phénomène d'occlusion des solvants dans le PVC a été mentionné (33). L'addition de ces deux processus peut se manifester par une apparente stabilité de poids des films examinés. C'est en déterminant par la microanalyse élémentaire la composition des films qu'on peut en prendre connaissance.

Nous avons observé une dissolution partielle du film de PVC dans le mélange le plus riche en monomère (60 % NVP), elle est de l'ordre de 10 % en poids ($\frac{P}{P_o} \sim 10$ %). A partir des données sur les taux de gonflement, calculés d'après la pesée et des taux de rétention, déterminés par microdosage, le choix des concentrations en monomère à utiliser pour la préparation des membranes s'est porté sur les mélanges contenant de 25 à 40 % de NVP.

III.1.2. Cinétique de gonflement à 40 et 60°C

A 40 et 60°C, le gonflement a été examiné dans les mélanges renfermant 25, 30 et 35 % de N-vinylpyrrolidone. Les figures 2 et 3 montrent que le taux de gonflement limite est atteint après un temps compris entre 1 et 5 heures ; le gonflement étant plus rapide dans des mélanges riches en monomère. Nous retrouvons, comme à 25°C, que la vitesse de gonflement et le taux de gonflement limite sont liés et varient dans le même sens. L'étude du gonflement à 60°C (Fig. 3) montre par ailleurs que dans le domaine de concentrations utilisées il ne se produit pas d'extraction, décelable gravimétriquement, des fractions de bas poids moléculaire du PVC. Ce résultat est confirmé par le microdosage.

III.1.3. Variation du taux de gonflement limite en fonction de la température

La figure 4 montre la variation du taux de gonflement limite en fonction de la composition des mélanges N-vinylpyrrolidone-méthanol à 25, 40 et 60°C. On voit que

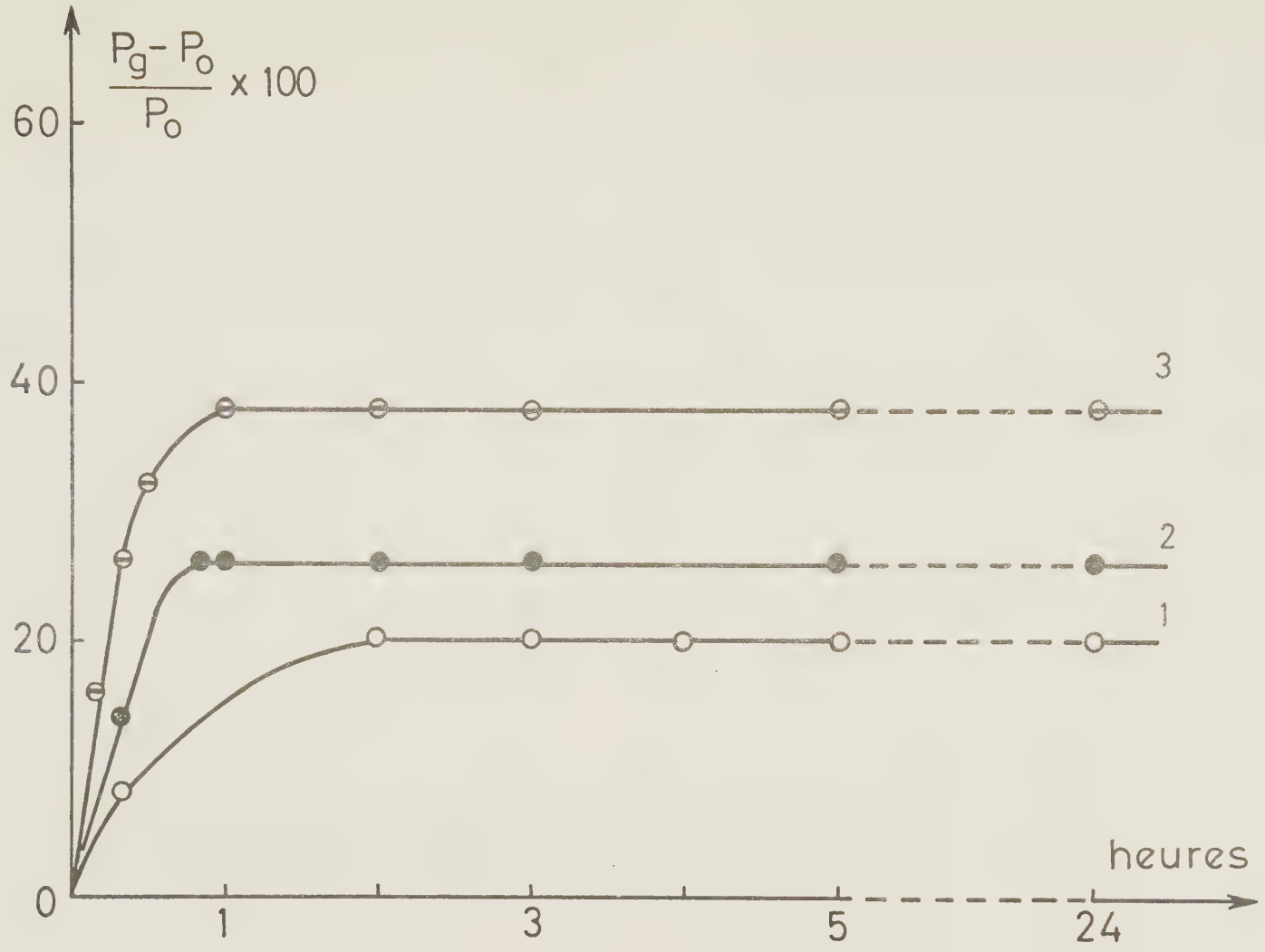


Figure 2 : Gonflement des films de PVC à 40°C dans les mélanges de N-vinylpyrrolidone avec le méthanol. Les teneurs en monomère dans les mélanges sont données en % en volume.
Courbes 1 : 25 ; 2 : 30 ; 3 : 35

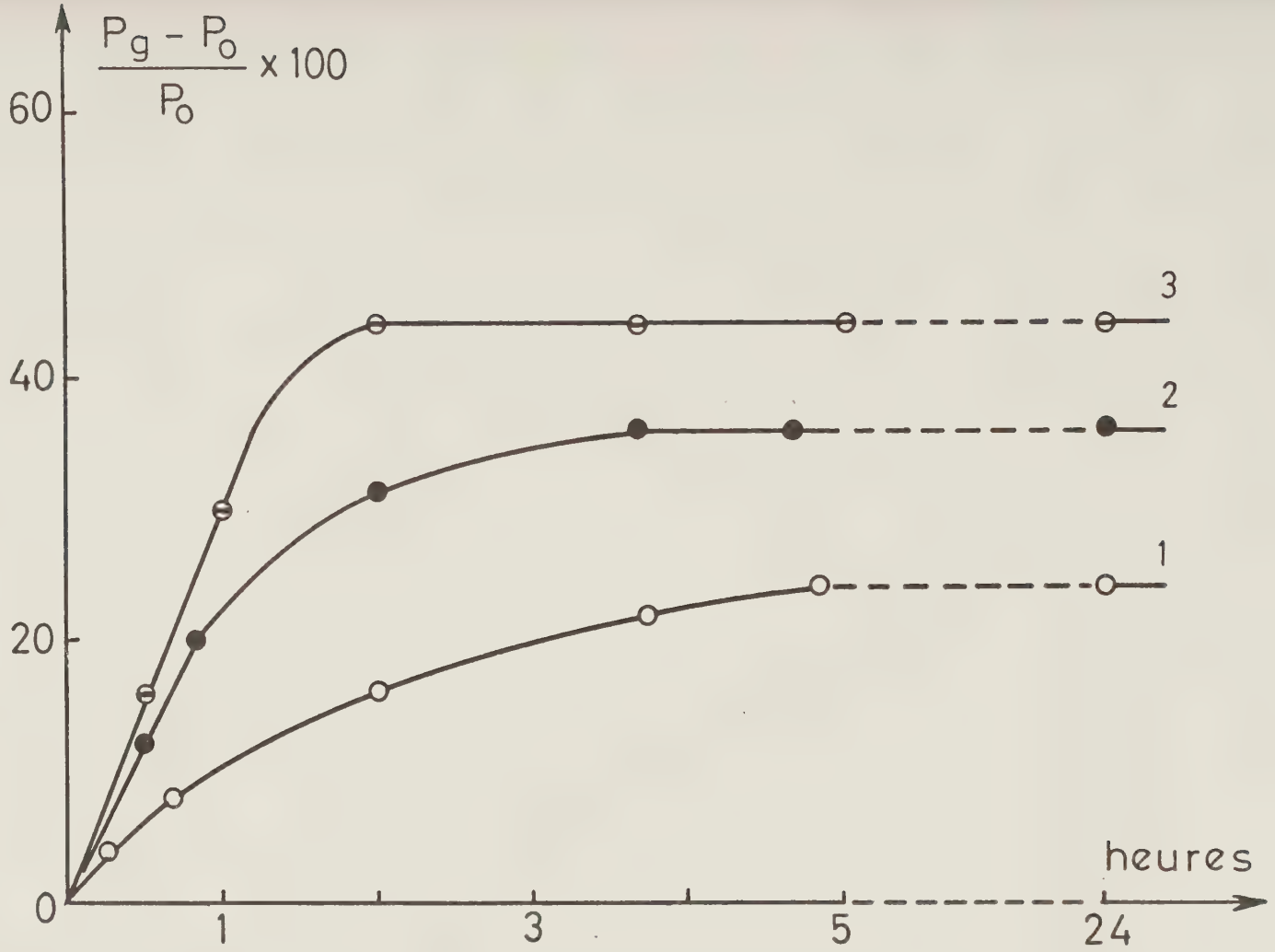


Figure 3 : Gonflement des films de PVC à 60°C dans les mélanges de N-vinylpyrrolidone avec le méthanol. Les teneurs en monomère dans les mélanges sont données en % en volume.
Courbes 1 : 25 ; 2 : 30 ; 3 : 35.

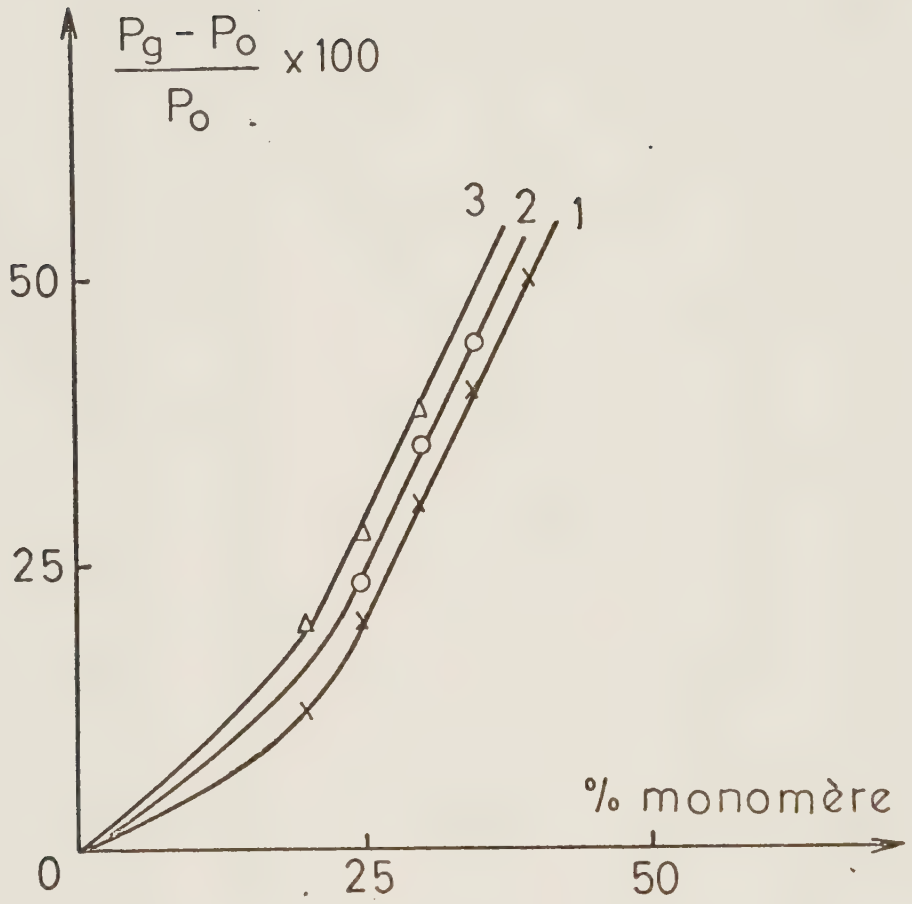


Figure 4 : Variation du taux de gonflement à l'équilibre des films de PVC en fonction de la composition du mélange N-vinylpyrrolidone-méthanol
Courbe 1 : gonflement à 25°C
" 2 : " " 40°C
" 3 : " " 60°C

pour une concentration en NVP donnée, le taux de gonflement limite croît légèrement avec la température. Nous reviendrons à ce problème de l'influence de la température sur le gonflement du PVC lors de l'étude du greffage.

III. 2. CINETIQUE DE GREFFAGE DU POLY(CHLORURE DE VINYLE) PAR LA N-VINYLPYRROLIDONE EN SOLUTION DANS LE METHANOL

III. 2.1. Evaluation du taux de greffage par gravimétrie et par microanalyse

La pénétration d'un mauvais solvant dans un polymère peut conduire aux ruptures des chaînes avec la formation de macroradicaux. Lorsque ce processus est provoqué par un monomère vinylique on constate la création de copolymères séquencés sans qu'une autre source d'énergie (photochimique, radiochimique ou thermique) soit nécessaire (44 ,50). On a déterminé l'importance de ce type de greffage mécanochimique sur le PVC en le gonflant dans les mélanges styrène-acrylonitrile (50).

Afin de vérifier si de tels phénomènes se manifestaient dans notre système et de déterminer leur importance relative dans l'augmentation de poids, nous avons standardisé les conditions opératoires précédant l'irradiation comme suit :

- pendant le dégazage du mélange monomère-solvant (voir conduite du greffage), l'ampoule avec le film de PVC est maintenue dans l'azote liquide afin d'éviter le gonflement de l'échantillon par les vapeurs.

- avant l'irradiation les ampoules scellées sont maintenues dans un thermostat un temps strictement déterminé.

Ces taux de greffage obtenus sans irradiation sont reportés dans le Tableau I

Tableau I

Tableau I

Comparaison des taux de greffage obtenus d'après les données gravimétriques et de microanalyse

Composition du mélange (% en NVP)	25			30			35	40
Température de gonflement (°C)	20	40	60	20	40	60	20	20
Taux de greffage par gravimétrie (%)	5	4	4	5	6	5	5	7
Taux de greffage par microanalyse (%)	5	3	4	5	4	5	6	6

Ces données indiquent que les deux méthodes d'évaluation du taux de greffage utilisées concordent. L'augmentation spontanée de poids dans le mélange varie de 4 à 7 % lorsque la concentration en NVP dans celui-ci augmente de 25 à 40 %. L'effet de température est négligeable. Dans ce qui suit nous examinerons successivement l'influence de la concentration du monomère, de l'intensité du rayonnement, de la température d'irradiation sur la cinétique de greffage.

III. 2.2. Influence de la concentration initiale en N-vinylpyrrolidone

L'influence de la dilution du monomère dans le méthanol sur la réaction de greffage a été étudiée à 20°C et sous un débit de dose de 75 $rad \cdot mn^{-1}$. La figure 5 représente en coordonnées bilogarithmiques la variation du taux de greffage en fonction du temps d'irradiation pour des mélanges renfermant de 25 à 40 % NVP. Les taux de greffage correspondant aux échantillons non irradiés varient de 5 à 6 %. Les courbes de conversion sont des droites et pour ne pas surcharger le dessin, les courbes étant très rapprochées, nous n'avons pas

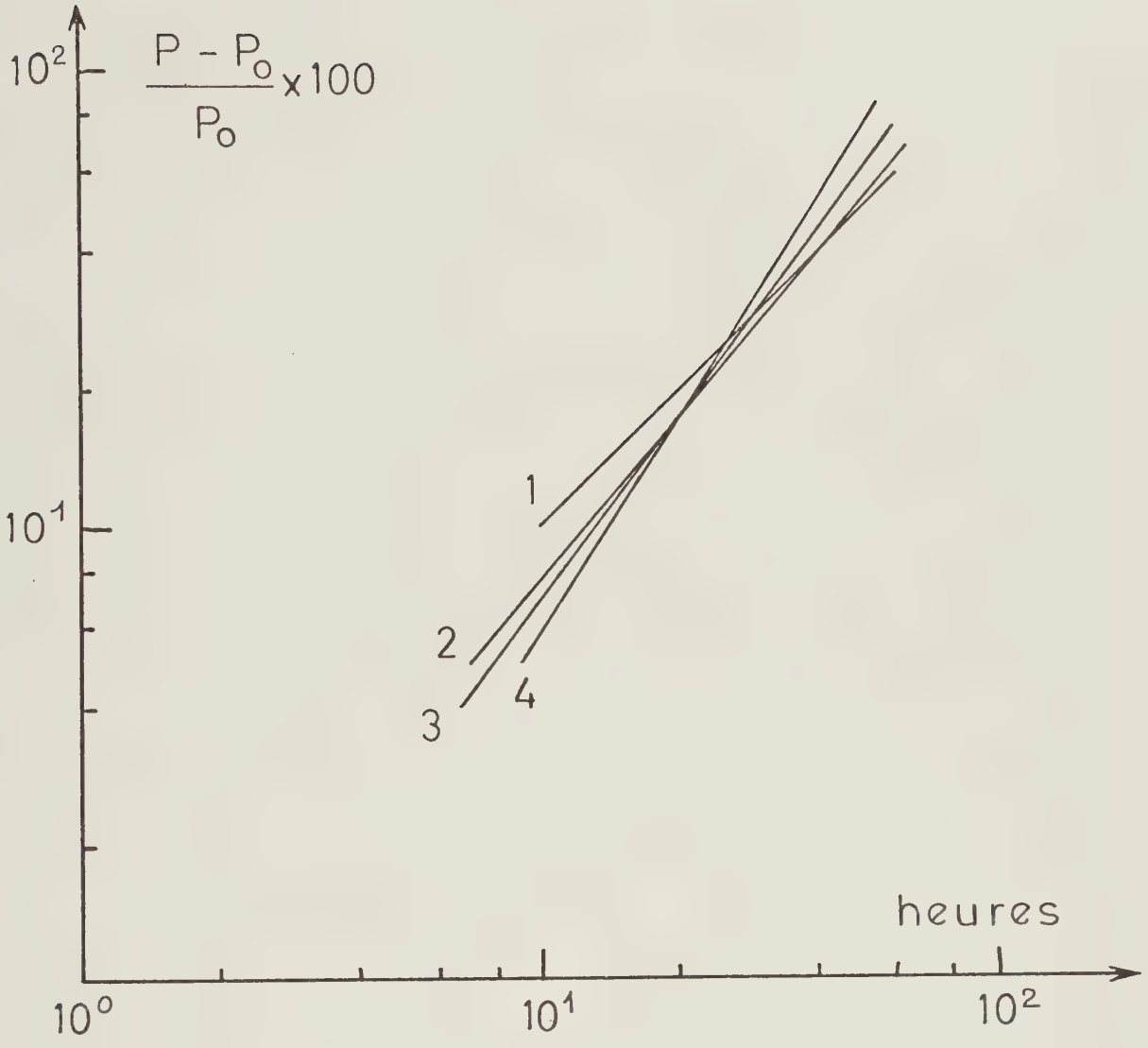


Figure 5 : Courbes de conversion obtenues lors du greffage du PVC par les mélanges de N-vinylpyrrolidone avec le méthanol à 20°C. I = 75 rad.mn^{-1}.
Les teneurs en monomère dans les mélanges sont données en % en volume.
1 : 25 ; 2 : 30 ; 3 : 35 ; 4 : 40

représenté les points expérimentaux sur la figure 5.

Les courbes de conversion obéissent à la loi :

$$\frac{P-P_o}{P_o} \times 100 = Kt^{\beta}$$

où β est une constante pour un système donné. C'est la pente de la courbe de conversion en coordonnées bilogarithmiques. Elle désigne le coefficient d'auto-accélération et caractérise la cinétique de la réaction. Si $\beta = 1$ on retrouve la relation habituelle des polymérisations normales. Si $\beta > 1$ les courbes de conversion sont auto-accélérées et β est une mesure de cette auto-accélération.

La variation du coefficient d'auto-accélération β de ces courbes en fonction de la concentration est donnée dans le Tableau II.

Tableau II

Variation du coefficient d'auto-accélération β en fonction de la composition des mélanges N-vinylpyrrolidone-méthanol.

$I=75$ rad·mn^{-1} ; $T=20°C$

Concentration en monomère en %	β
25	1
30	1,2
35	1,3
40	1,5

La vitesse instantanée, mesurée pour un taux de greffage donné, est la dérivée par rapport au temps de l'expression Kt^{β}, ainsi on a :

$$V_i = d\,\frac{(Kt^{\beta})}{dt} \qquad V_i = Kt^{\beta-1}$$

soit $$V_i = \frac{Kt^{\beta}}{t}$$

d'où $$V_i = \frac{K \times \frac{P-P_o}{P_o} \times 100}{t}$$

Etant donné que les courbes de conversion n'obéissent pas à la même relation (β diffère pour chaque concentration en monomère) la relation vitesse instantanée-composition du mélange dépend du taux de greffage choisi pour mesurer les vitesses. C'est seulement pour illustrer ce fait que nous avons représenté (Fig. 6) la variation des vitesses en fonction de la composition. Ainsi pour un taux de greffage de 10 % la vitesse instantanée diminue quand la concentration en monomère augmente (courbe 1 de la Fig. 6) tandis que pour 60 % de taux de greffage on observe une augmentation de la vitesse instantanée quand la concentration en monomère diminue (courbe 2 de la fig. 6).

III. 2.3. Influence du débit de dose

Les irradiations ont été effectuées à 20°C sous des débits de dose de 75, 196 et 542 rad·mn^{-1}. Pour déterminer l'influence de l'intensité du rayonnement sur la cinétique de greffage, nous avons choisi des mélanges renfermant 30 et 40 % de monomère dans le méthanol.

III. 2.3.1. Concentration de 30 % en monomère

La figure 7 représente en coordonnées bilogarithmiques la variation du taux de greffage en fonction du temps d'irradiation dans un mélange à 30 % en monomère. Les courbes sont constituées de deux parties :

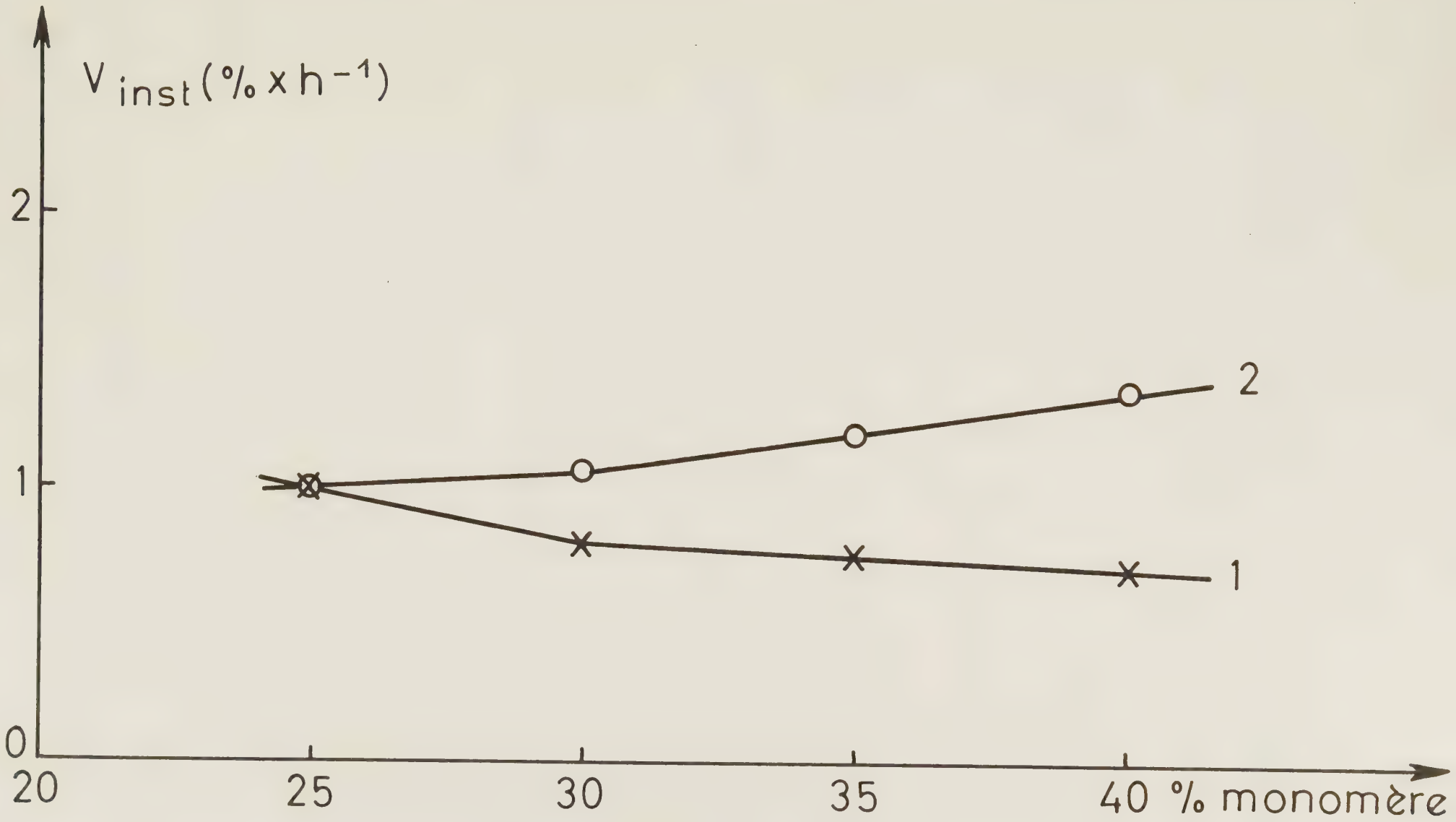


Figure 6 : Vitesse instantanée de greffage en fonction de la teneur en monomère dans le méthanol (en % en volume) . I = 75 rad.mn^{-1} ; T = 20°C.

1 : conversion de 10 % ; 2 : conversion de 60 %

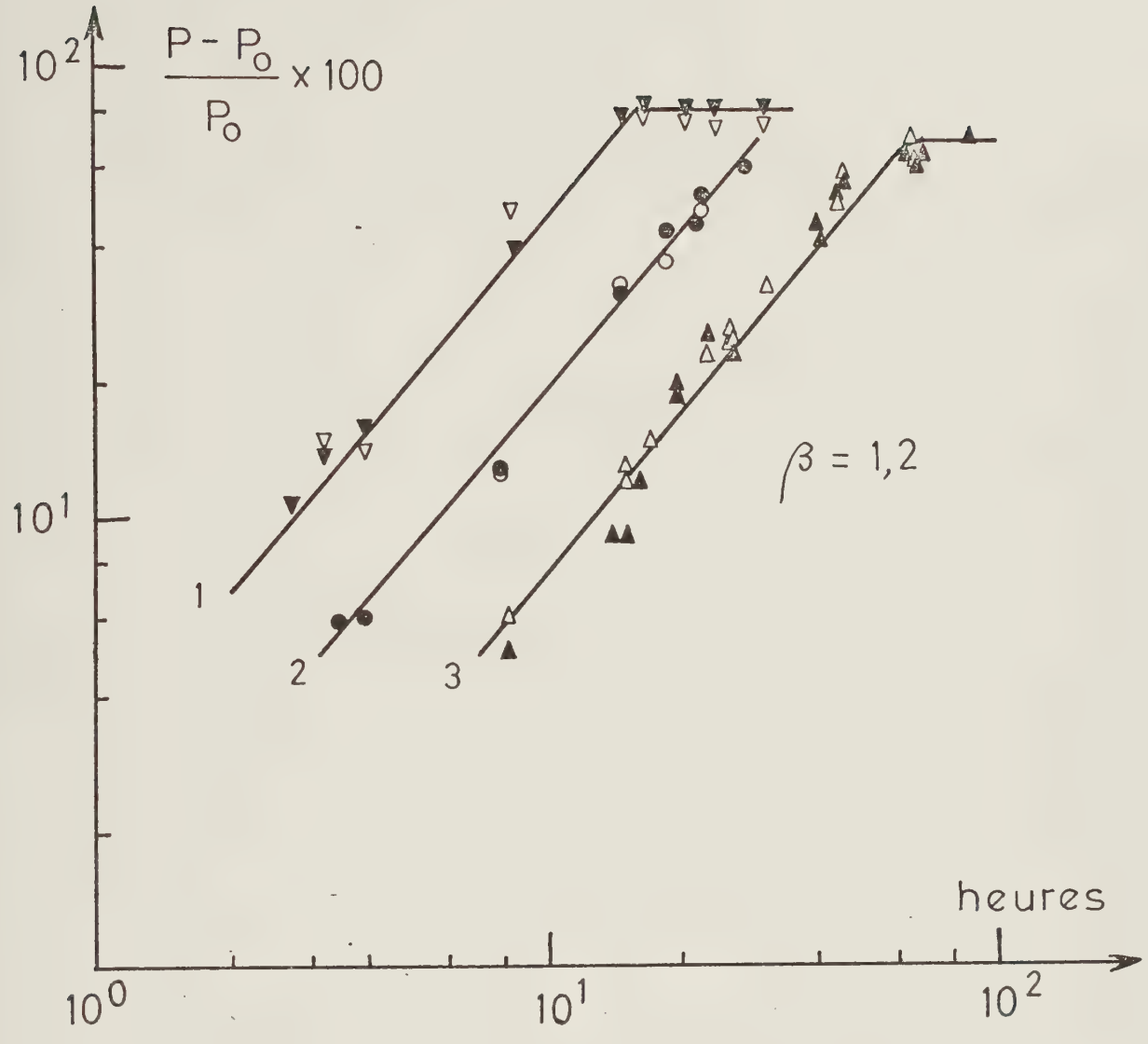


Figure 7 : Courbes de conversion du greffage de la N-vinyl-pyrrolidone en solution à 30 % dans le méthanol, à 20°C, dans des films de PVC à différents débits de dose.

1 : I = 542 rad.mn^{-1} ; 2 : I = 196 rad.mn^{-1} ;

3 : I = 75 rad.mn^{-1}.

- une partie linéaire de pente β=1,2 jusqu'à un taux de greffage de 70 à 80 %.

- une deuxième partie correspondant à l'arrêt de la réaction. D'après les données partielles que nous possédons (voir courbes 1 et 3 de la Fig. 7) il semble que la hauteur du palier, c'est-à-dire le degré maximal de conversion qu'on peut atteindre, croît avec le débit de dose appliqué. Sur la figure 8 nous avons représenté en échelles bilogarithmiques la variation des vitesses instantanées en fonction du débit de dose. La pente α = 0,8 de cette droite traduit la relation :

$$V_i = K\ I^{0,8}$$

où V_i est la vitesse instantanée

K est une constante

et I le débit de dose d'irradiation.

III. 2.3.2. Concentration de 40 % en monomère

Le greffage des mélanges à 40 % de monomère dans le méthanol a été examiné également sous trois débits de dose. La figure 9 montre que ces réactions sont proches de celles observées lors du greffage à partir des mélanges à 30 % de monomère (Fig. 7). Notons toutefois que le coefficient d'auto-accélération est légèrement plus grand (β = 1,5) et que les taux de conversion maximum qu'on peut atteindre sont aussi plus élevés. La valeur du coefficient du débit de dose α calculé pour les mélanges à 40 % de monomère est de 0,9 (Fig. 10). Il est à noter qu'indépendamment de la teneur en polyvinylpyrrolidone greffée dans les films de PVC, les dimensions de ceux-ci augmentent harmonieusement et les échantillons restent apparemment, parfaitement homogènes. Par ailleurs ils ne perdent pas de leur translucidité.

III. 2.4. Influence de la température sur la cinétique de greffage

Nous avons irradié les films de PVC dans des

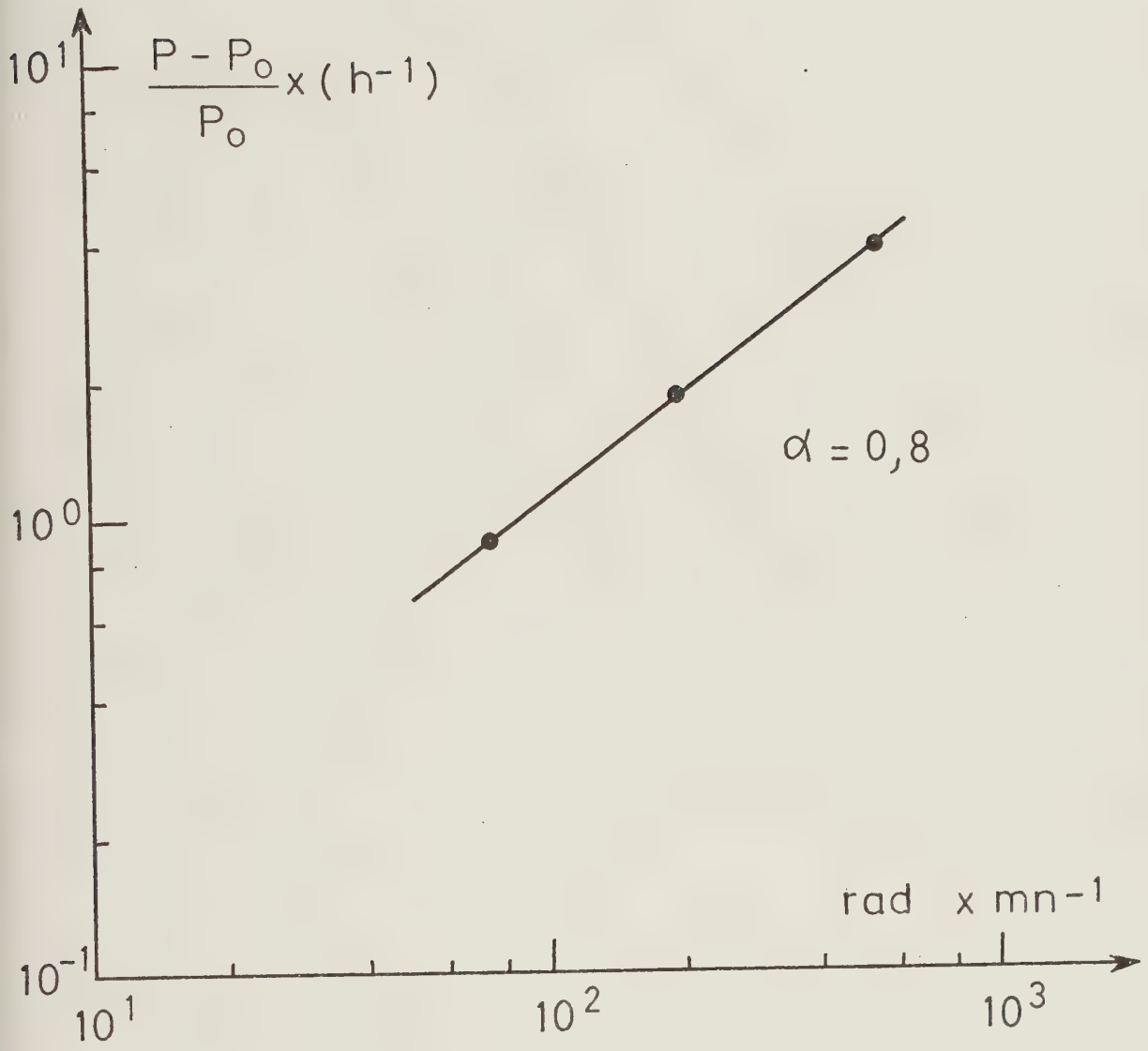


Figure 8 : Influence du débit de dose sur la vitesse de greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 30 % dans le méthanol. T = 20°C.

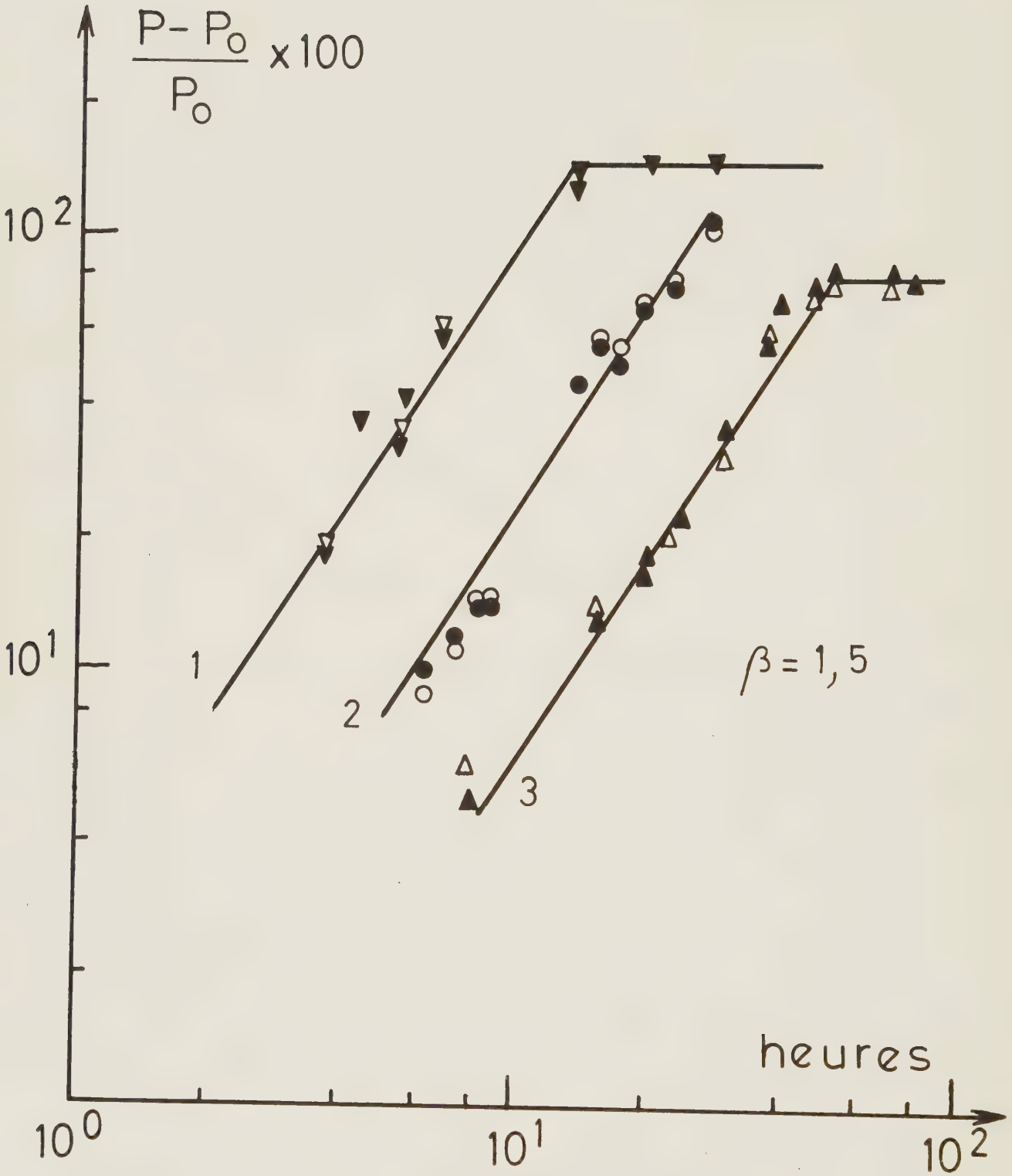


Figure 9 : Courbes de conversion du greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 40 % dans des films de PVC à différents débits de dose. T = 20°C.
1 : I = 542 rad.mn^{-1} ; 2 : I = 196 rad.mn^{-1} ;
3 : I = 75 rad.mn^{-1}.

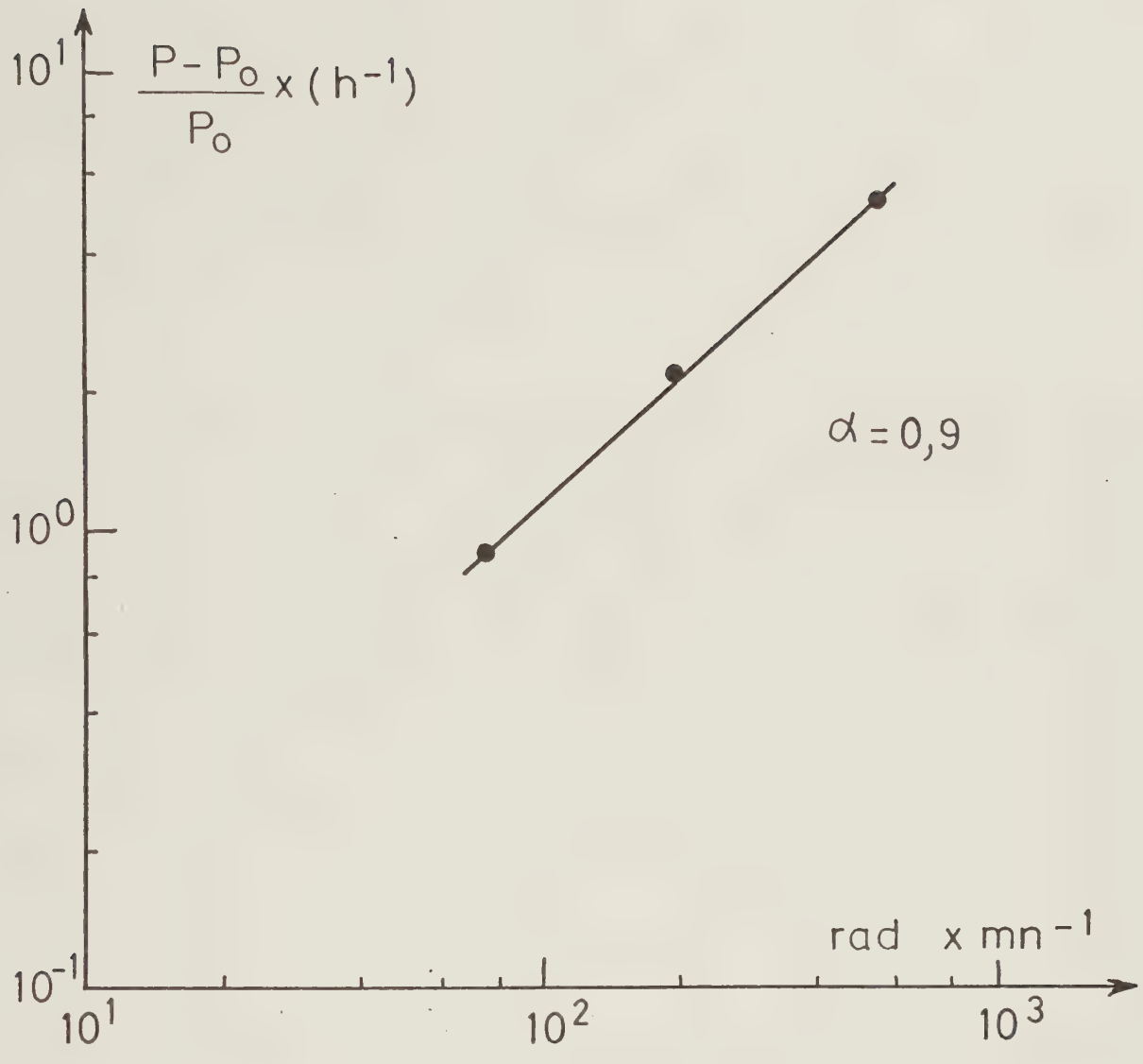


Figure 10 : Influence du débit de dose sur la vitesse de greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 40 % dans le méthanol. T = 20°C.

mélanges renfermant 25 et 30 % de monomère à des températures comprises entre 20 et 60°C et sous un débit de dose de 75 $rad.mn^{-1}$.

Les courbes de conversion relatives au mélange à 25 % de monomère sont représentées en échelles bilogarithmiques sur la figure 11. Ce sont des droites parallèles de pente $\beta = 1$. On remarquera toutefois la manifestation d'un effet inattendu : lorsque la température augmente de 20 à 40 puis 60°C la vitesse de greffage diminue. Ainsi à 60°C un taux de greffage de 15 % ($\frac{P-P_o}{P_o} = 0,15$) est atteint après 33 heures d'irradiation, tandis que ce même taux de greffage nécessite 22 heures à 40°C et 15 heures à 20°C. Par ailleurs on notera que le domaine de conversions est assez restreint, la réaction tend rapidement vers un palier et ceci se produit à un taux de greffage qui est d'autant plus bas que la température est plus élevée. Le diagramme d'Arrhénius est représenté sur la figure 12 en utilisant les vitesses instantanées correspondant à un taux de conversion de 15 %.

La droite obtenue de pente 0,39 permet de calculer l'énergie d'activation globale de la réaction d'après la relation :

$$KV = Ae^{-E/RT}$$

où KV est la vitesse de la réaction à la température T
A est le facteur d'Arrhénius
E l'énergie d'activation
R la constante des gaz parfaits égale à 1,98 calorie par degré.

La valeur de l'énergie d'activation globale ainsi déterminée est égale à $-1,70$ $kcal \cdot mole^{-1}$.

L'influence de la température sur le greffage, effectué à partir des mélanges contenant 30 % de monomère, est illustrée sur la figure 13 qui représente la variation des

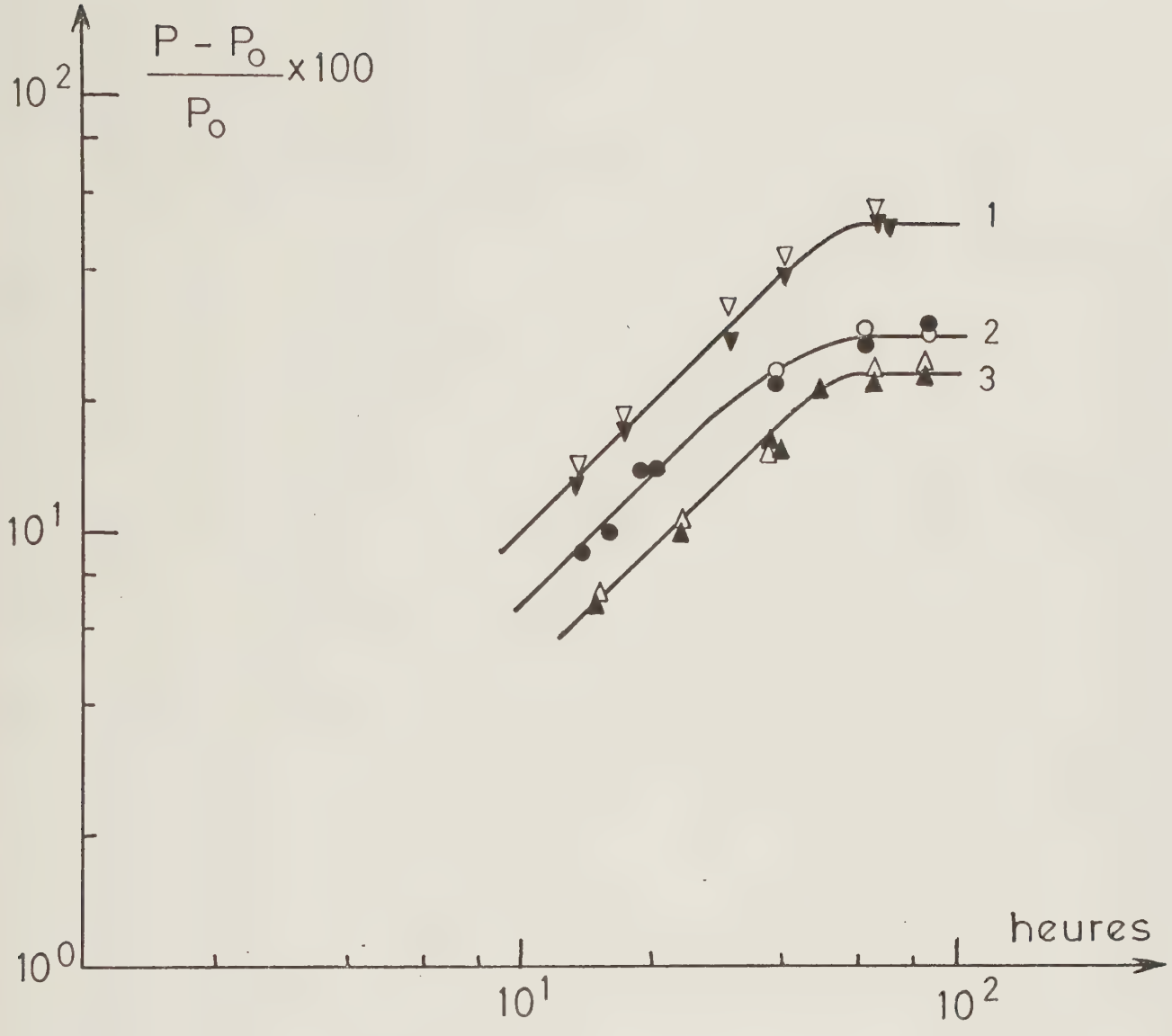


Figure 11 : Influence de la température sur le greffage de la N-vinylpyrrolidone, en solution à 25 % dans le méthanol, dans des films de PVC. I = 75 rad.mn^{-1}.
1 : 20°C ; 2 : 40°C ; 3 : 60°C.
○ : donnée microanalyse ;
● : donnée gravimétrique.

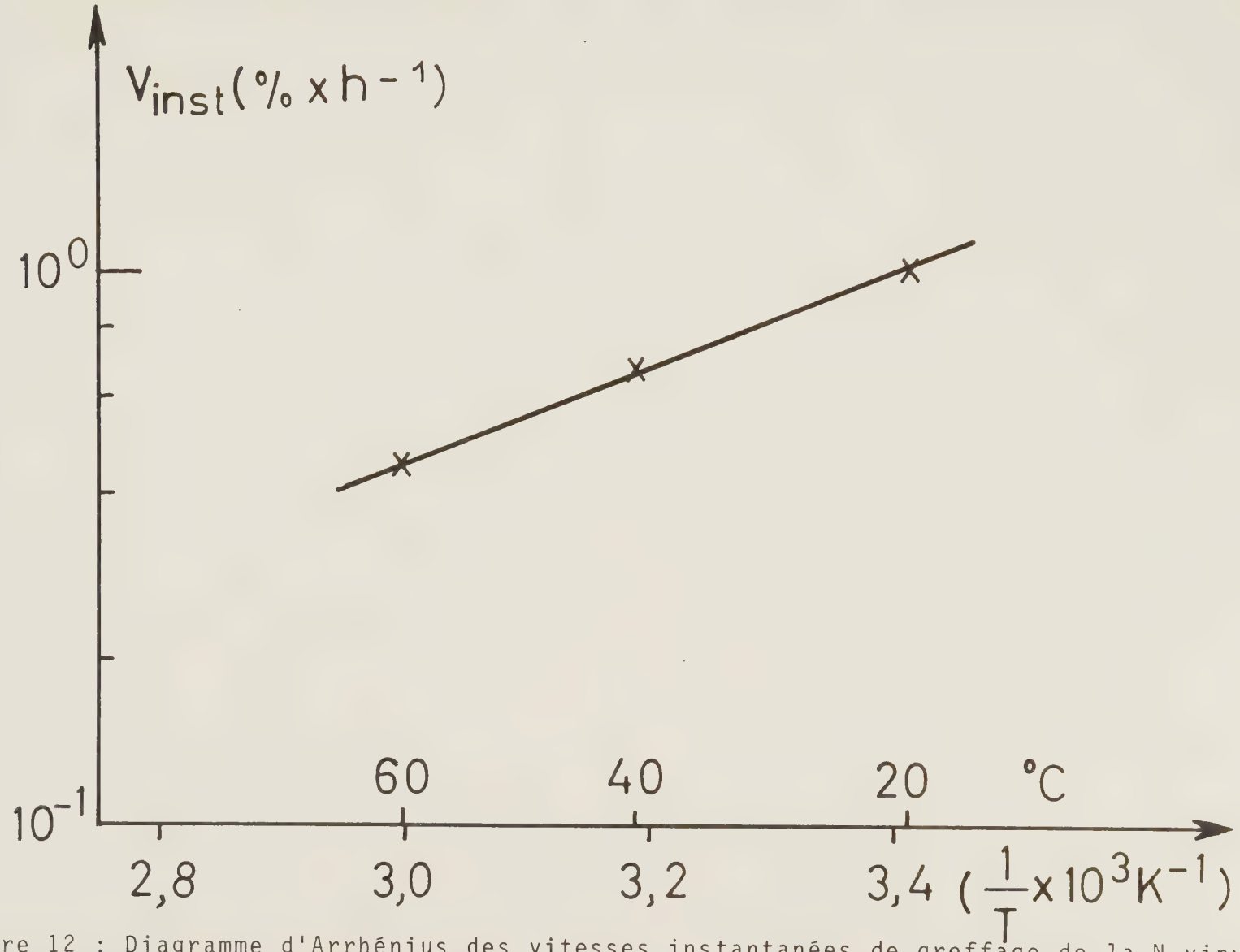


Figure 12 : Diagramme d'Arrhénius des vitesses instantanées de greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 25 % dans le méthanol. I = 75 rad.mn^{-1}.

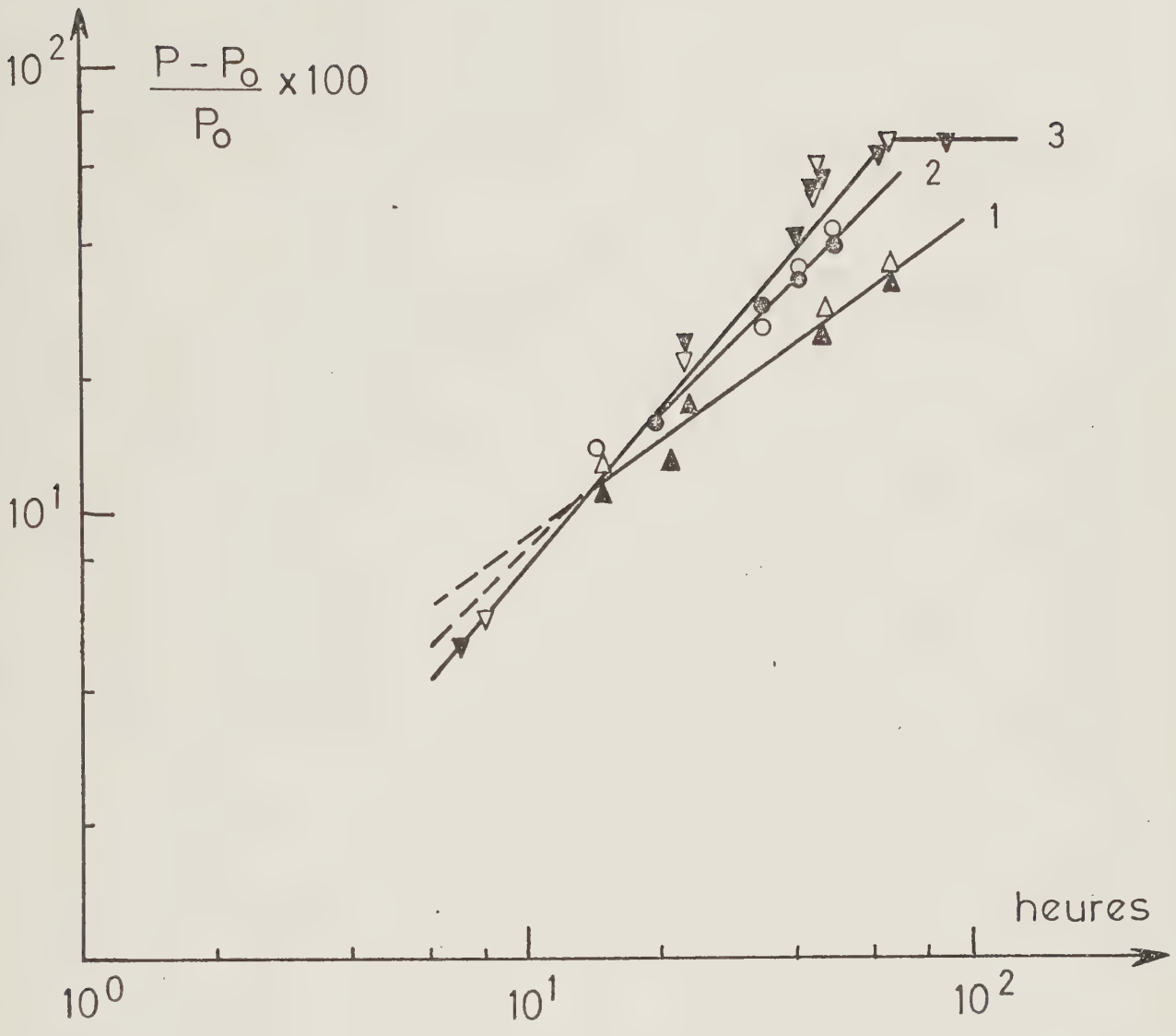


Figure 13 : Influence de la température sur le greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 30 % dans le méthanol dans des films de PVC. I = 75 rad.mn^{-1}.
1 : 60°C ; 2 : 40°C ; 3 : 20°C.

taux de greffage en fonction du temps d'irradiation à 20, 40 et 60°C.

On peut constater que les courbes de conversion se croisent pour un taux de greffage de l'ordre de 12 %. Comme les pentes des courbes de conversion diminuent lorsque la température s'élève, passant de 1,2 à 20°C à 0,91 et 0,74 pour 40 et 60°C respectivement, il n'est pas possible de définir une énergie d'activation de la réaction. Nous avons illustré ce phénomène sur la figure 14 en portant les vitesses instantanées correspondant à 20 et 40 % de conversion en fonction de l'inverse de la température.

III. 3. GONFLEMENT DES MEMBRANES GREFFEES

Dans ce qui suit, nous allons décrire le gonflement des échantillons résultant du greffage de la N-vinylpyrrolidone dans les films de PVC. En examinant l'influence des facteurs tels que la température, le débit de dose, la dilution du monomère dans le méthanol sur le processus du greffage, nous avons de même préparé des copolymères greffés ayant des greffons de longueurs variables. L'examen du gonflement des membranes portera ainsi non seulement sur l'influence de leur composition (taux de greffage), sur leurs propriétés mais également sur les modifications apportées, pour une composition donnée, par les conditions de synthèse de ces membranes.

Le gonflement des films greffés a été étudié dans l'eau et le méthanol à différentes températures.

III. 3.1. Cinétique du gonflement

Le greffage de la N-vinylpyrrolidone dans le PVC rend ce dernier hydrophile. L'absorption d'eau s'effectue d'une façon progressive et sa répartition dans les échantillons paraît parfaitement homogène. Les films gonflés sont souples. La figure 15 représente la variation du taux de gonflement en fonction du temps de séjour dans l'eau pour quelques échantillons préparés dans les mêmes conditions d'irradiation et qui ne varient donc que par leur composition ; leur taux de greffage est respectivement de 22, 36, 70 et 78%. On voit que la vitesse et le taux

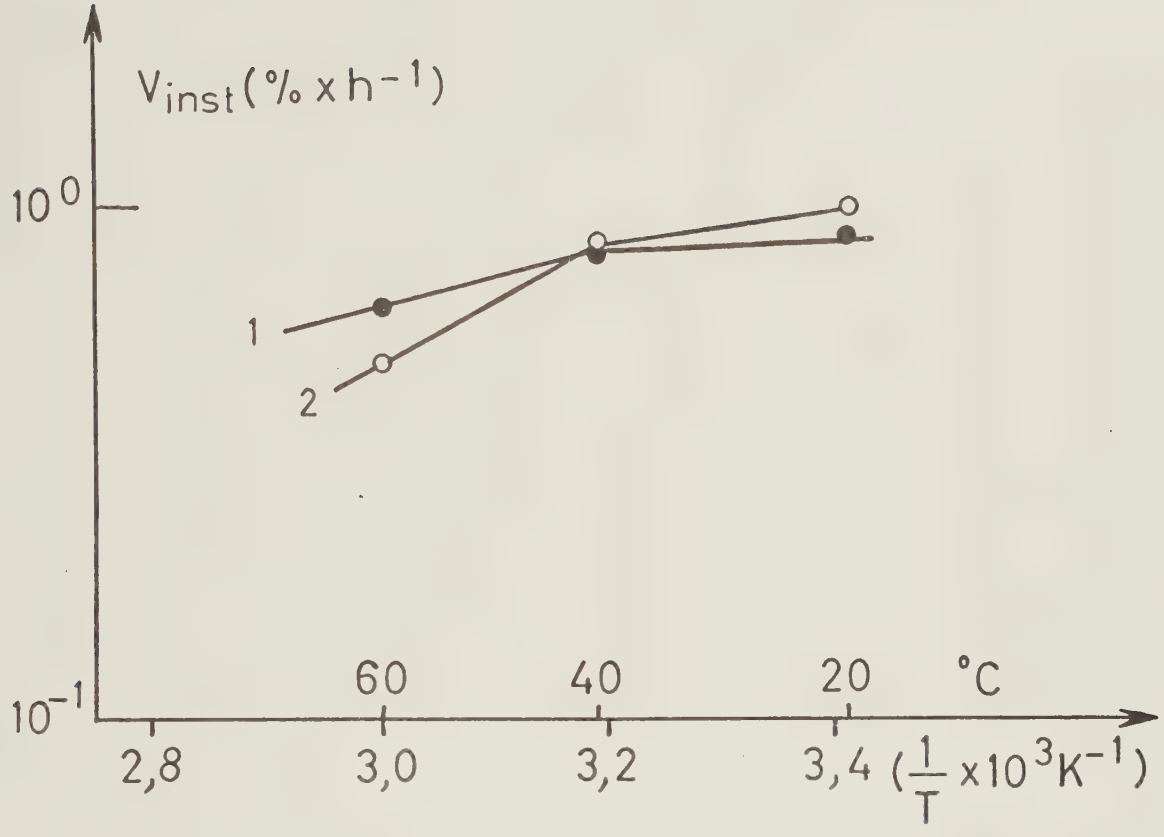


Figure_14 : Diagramme d'Arrhénius des vitesses instantanées de greffage de la N-vinylpyrrolidone en solution à 30 % dans le méthanol. I = 75 rad.mn^{-1}.
Courbe 1 : vitesses calculées pour un taux de greffage de 20 %.
" 2 : vitesses calculées pour un taux de greffage de 40 %.

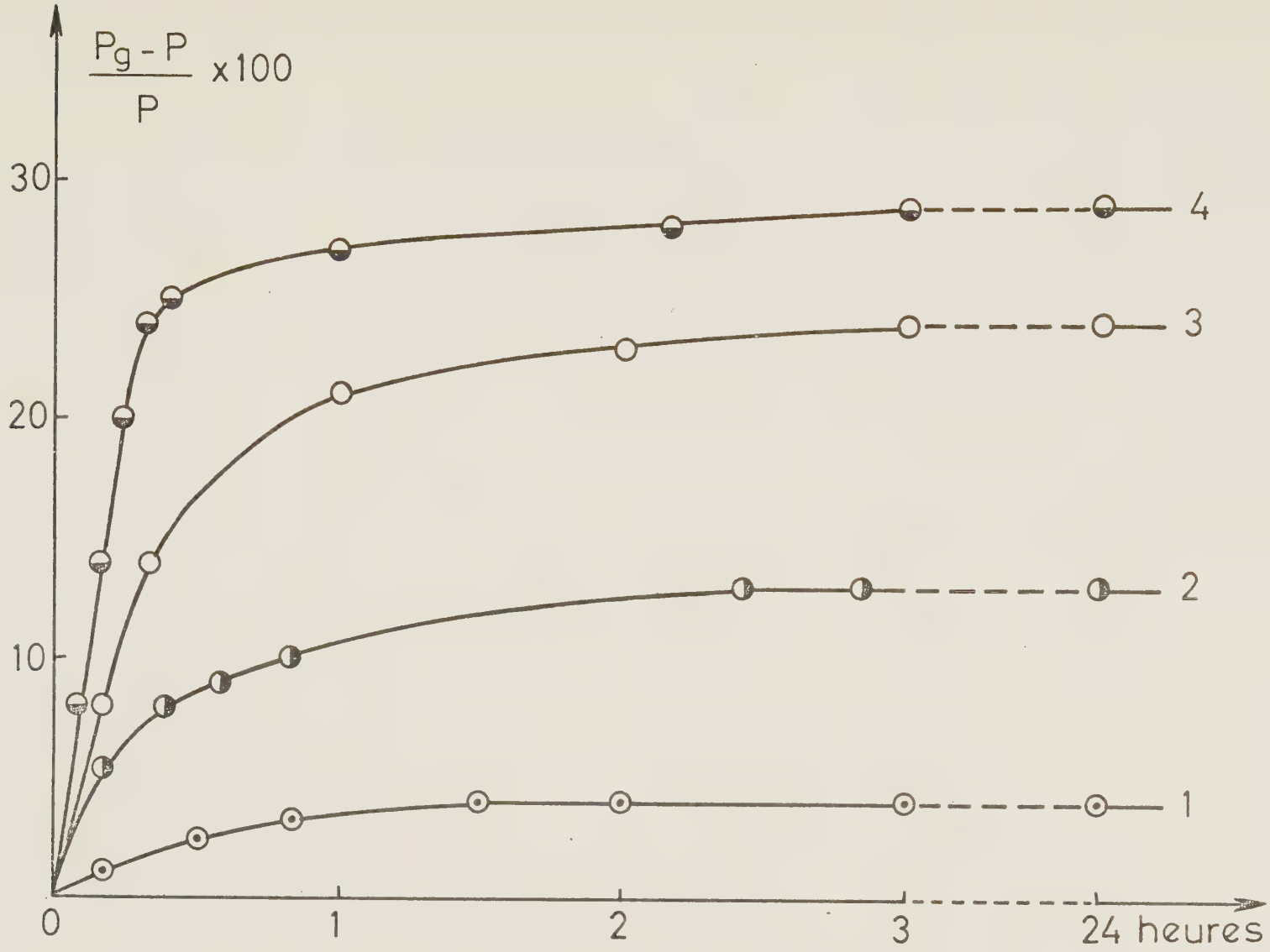


Figure 15 : Variation du taux de gonflement limite dans l'eau en fonction du temps. Membranes préparées sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 40 % de monomère. Influence du taux de greffage.
Courbes 1 : 22 % ; 2 : 36 % ; 3 : 70 % ; 4 : 78 %.

de gonflement à l'équilibre dépendent de la quantité de la polyvinylpyrrolidone introduite dans le PVC.

Les compositions des échantillons représentés ici ont été déterminées gravimétriquement.

Nous avons vérifié par ailleurs la fiabilité de la détermination des compositions par gravimétrie et par microanalyse en calculant les taux de greffage et de gonflement à partir de ces deux données. Les résultats sont portés sur la figure 16 qui représente la variation du taux de gonflement à l'équilibre dans l'eau en fonction du taux de greffage. On remarquera que les résultats obtenus varient relativement peu. Dans ce qui suit les données seront calculées indifféremment à partir d'une des méthodes citées. La figure 16 montre que pour les échantillons préparés dans les mêmes conditions le taux de gonflement croît linéairement avec le taux de greffage ; (ici gonflement à 25°C, préparation à partir d'un mélange contenant 35 % de monomère dans le méthanol à 20°C et sous 75 rad·mn^{-1}). Nous allons retrouver le plus souvent une fonction linéaire entre le taux de greffage et le taux de gonflement quelles que soient les conditions de préparation des membranes ; c'est le coefficient de proportionalité qui variera seulement.

III. 3.2. Influence des conditions de préparation des membranes sur leur gonflement dans l'eau

La figure 17 représente la variation du taux de gonflement limite à 25°C dans l'eau en fonction du taux de greffage pour des membranes préparées à 20°C et sous 75 rad.mn^{-1} à partir des mélanges comprenant 25, 30, 35 et 40 % de NVP. Le faisceau de courbes obtenu montre que pour un taux de greffage donné une membrane gonfle d'autant plus dans l'eau qu'elle a été préparée dans un mélange réactionnel plus riche en monomère. Le domaine de compositions utilisées étant restreint les différences des taux de gonflement sont nécessairement peu élevées. Les résultats de la figure 18 sont relatifs aux mêmes échantillons examinés à 40°C. On voit que la température augmente le taux de gonflement des membranes.

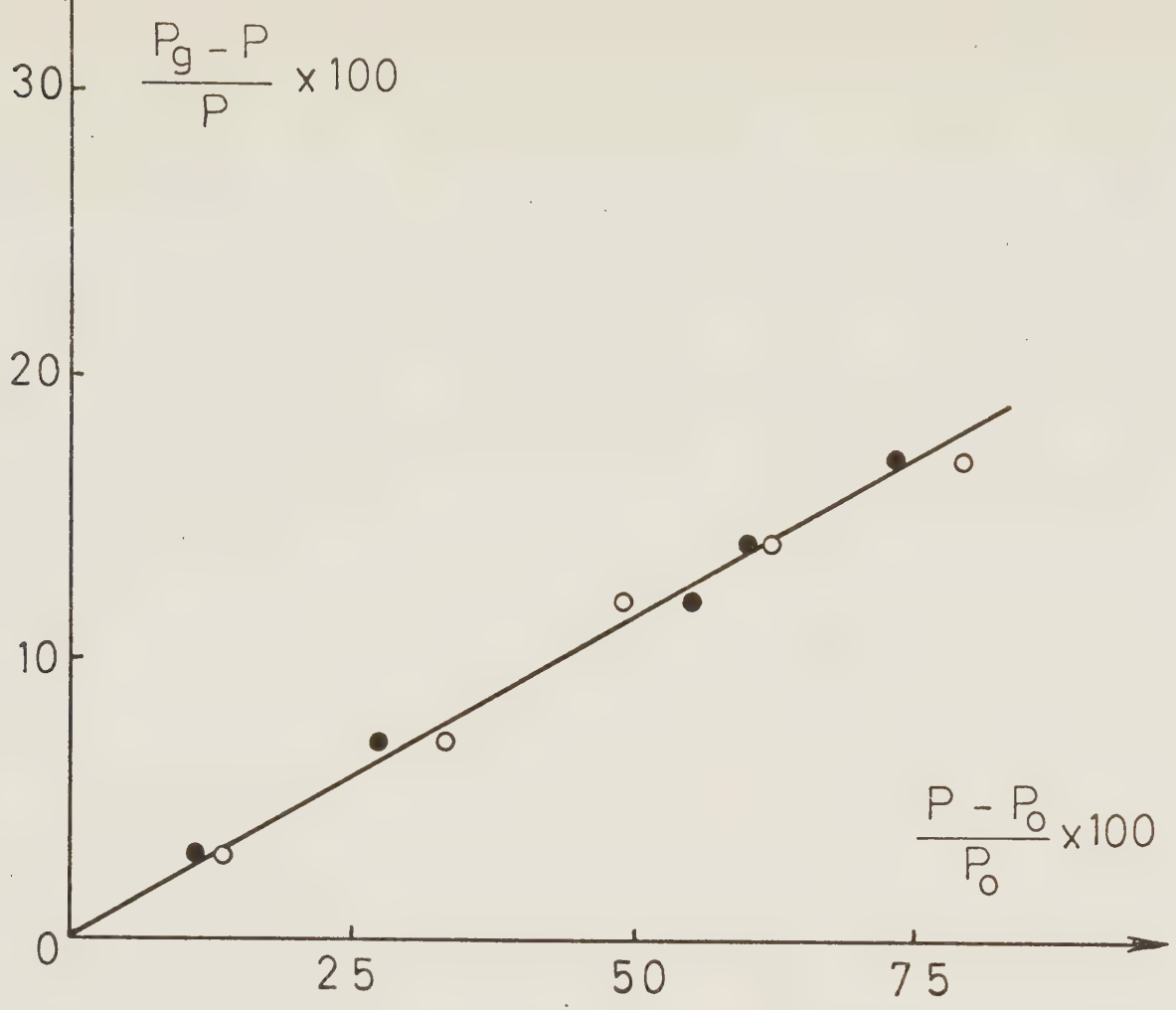


Figure 16 : Variation du taux de gonflement limite dans l'eau à 25°C en fonction du taux de greffage. Membranes préparées sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange réactionnel contenant 35 % de monomère et 65 % de méthanol.

- ○ Taux de greffage d'après microanalyse
- ● Taux de greffage d'après gravimétrie.

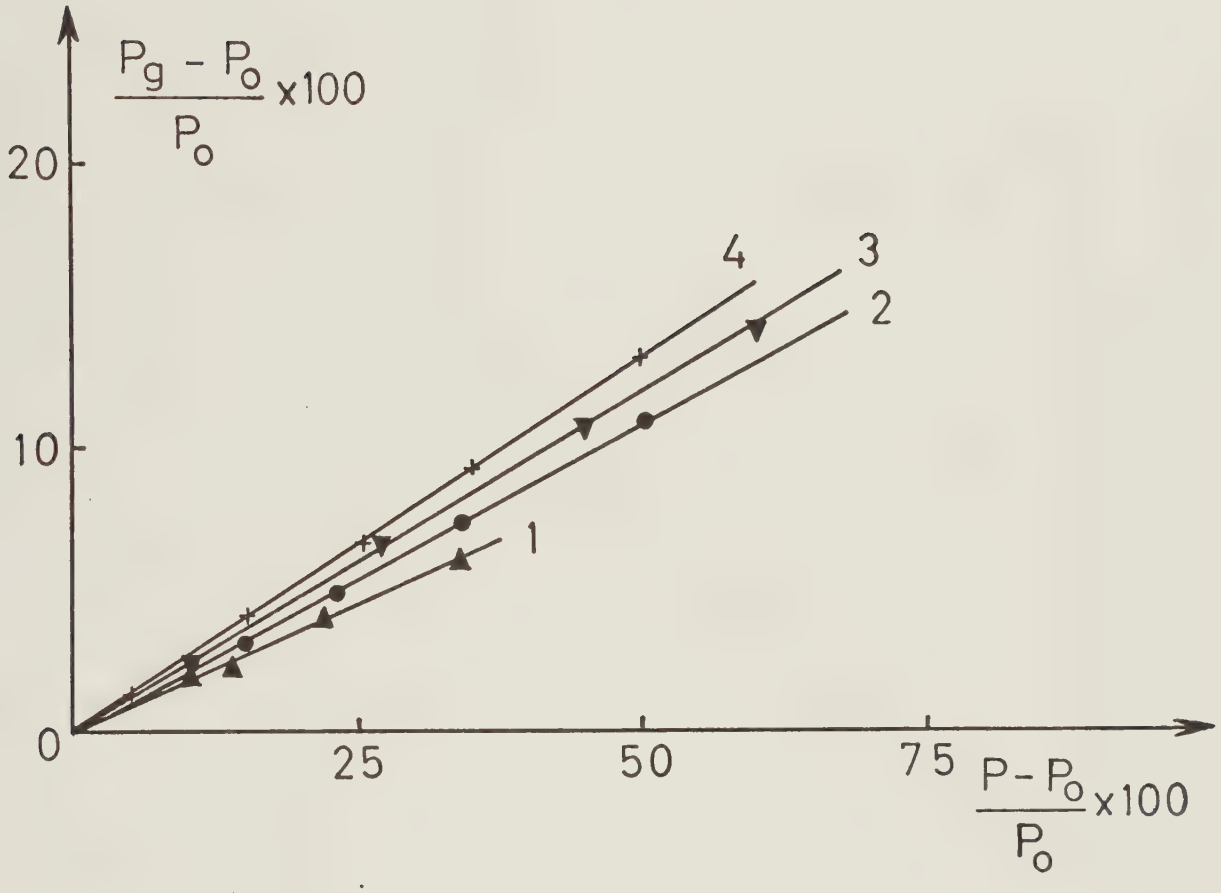


Figure 17 : Variation du taux de gonflement limite dans l'eau à 25°C en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans des mélanges à différentes teneurs de monomère.
Courbes : 1 : 25 % ; 2 : 30 % ; 3 : 35 % ; 4 : 40 %.

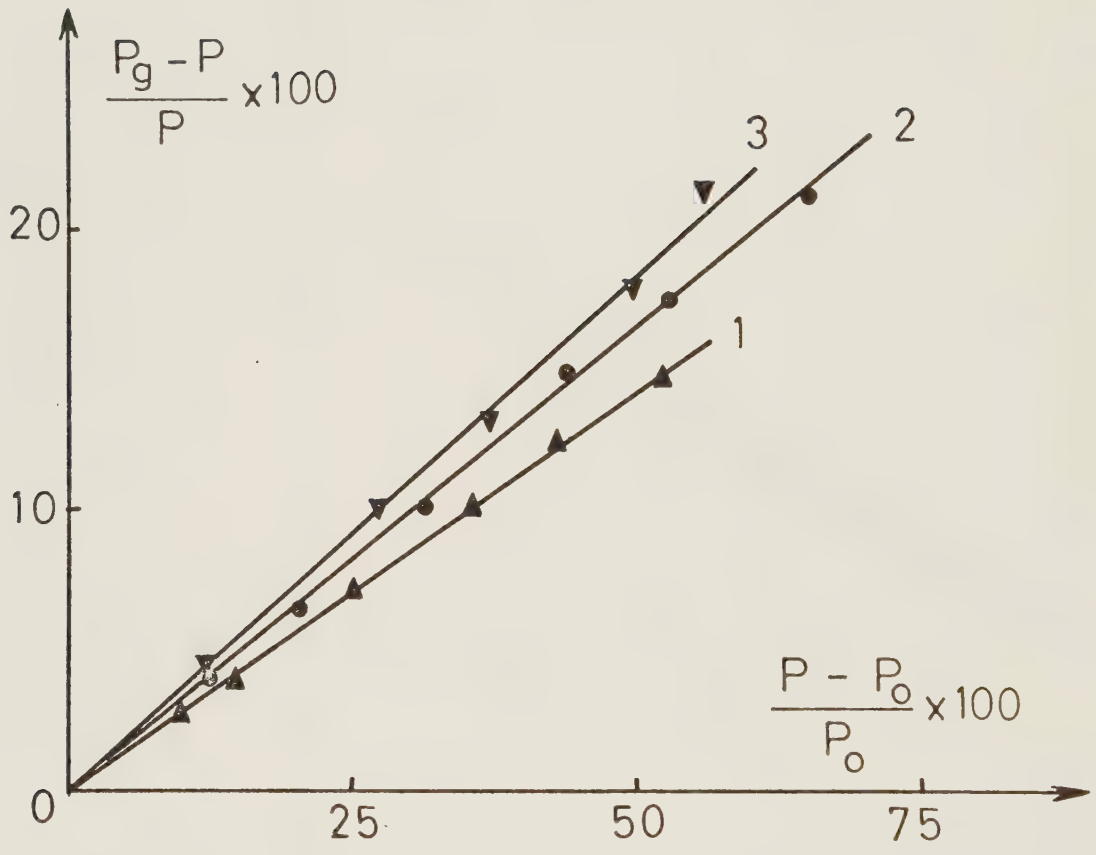


Figure 18 : Variation du taux de gonflement limite dans l'eau à 40°C en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans des mélanges à différentes teneurs de monomère.
Courbe 1 : 25 % ; 2 : 30 % ; 3 : 40 %.

Les échantillons examinés ici ont été préparés à 20°C à partir des mélanges contenant 40 % de monomère et sous des débits de dose de 75 et 196 $rad \cdot mn^{-1}$.
Les figures 19 et 20 montrent, pour des films greffés à 50 %, par exemple, que leur taux de gonflement limite augmente de 13 à 18 % (Fig. 19) et de 20 à 22 % (Fig. 20) quand la température croît de 25 à 40°C.

En élargissant le domaine de températures étudiées jusqu'à 80°C, nous avons constaté qu'à partir de 60°C la relation entre les taux de gonflement et de greffage cesse d'être linéaire. En effet si pour les échantillons peu ou moyennement greffés le gonflement croît proportionnellement avec la portion de PNVP présente dans le PVC il n'est pas de même pour les films très riches en branches de polyvinylpyrrolidone. La figure 21 représente la variation du taux de gonflement en fonction du taux de greffage à 25, 40, 60 et 80°C pour les films préparés à 20°C sous 75 $rad \cdot mn^{-1}$ à partir des mélanges à 35 % de monomère. On remarque que le gonflement croît linéairement avec le taux de greffage et pour une composition donnée de copolymère, il est d'autant plus élevé que la température augmente. Toutefois, pour les échantillons le plus fortement greffés, et à partir de 60°C, on observe un effet de saturation. La figure 22 représente le même type d'expérience effectuée ici, avec des échantillons préparés à partir des mélanges contenant 30 % de NVP. Une comparaison des courbes des figures 21 et 22 permet de remarquer que la saturation de PVC greffé se produit plutôt (pour un moindre taux de greffage) lorsque les branches greffées sont plus courtes (voir la courbe 3 de la figure 21 et la courbe 3 de la figure 22). La détermination du taux de gonflement par pesée peut être, à priori, entachée d'une erreur due à la modification de poids des membranes pendant le gonflement. Aux températures élevées les greffons de PNVP peuvent être solubilisés dans l'eau et le méthanol. Pour déterminer cet éventuel dégreffage nous avons opéré de la façon suivante :
après leur gonflement, les membranes séchées sous vide étaient

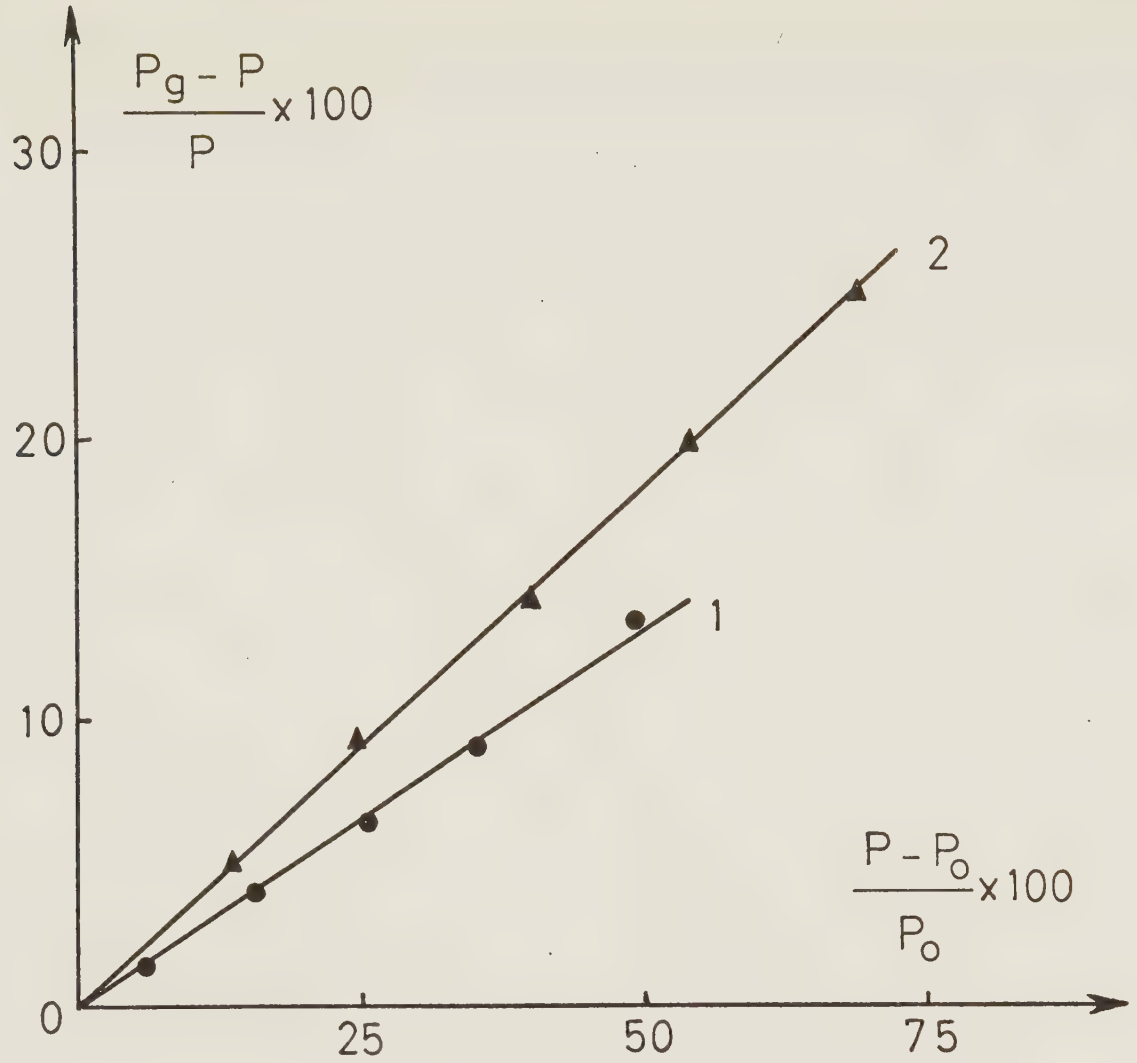


Figure 19 : Influence de la température de gonflement dans l'eau sur la variation du taux de gonflement en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 40 % de monomère.
Courbe 1 : 25°C ; courbe 2 : 40°C.

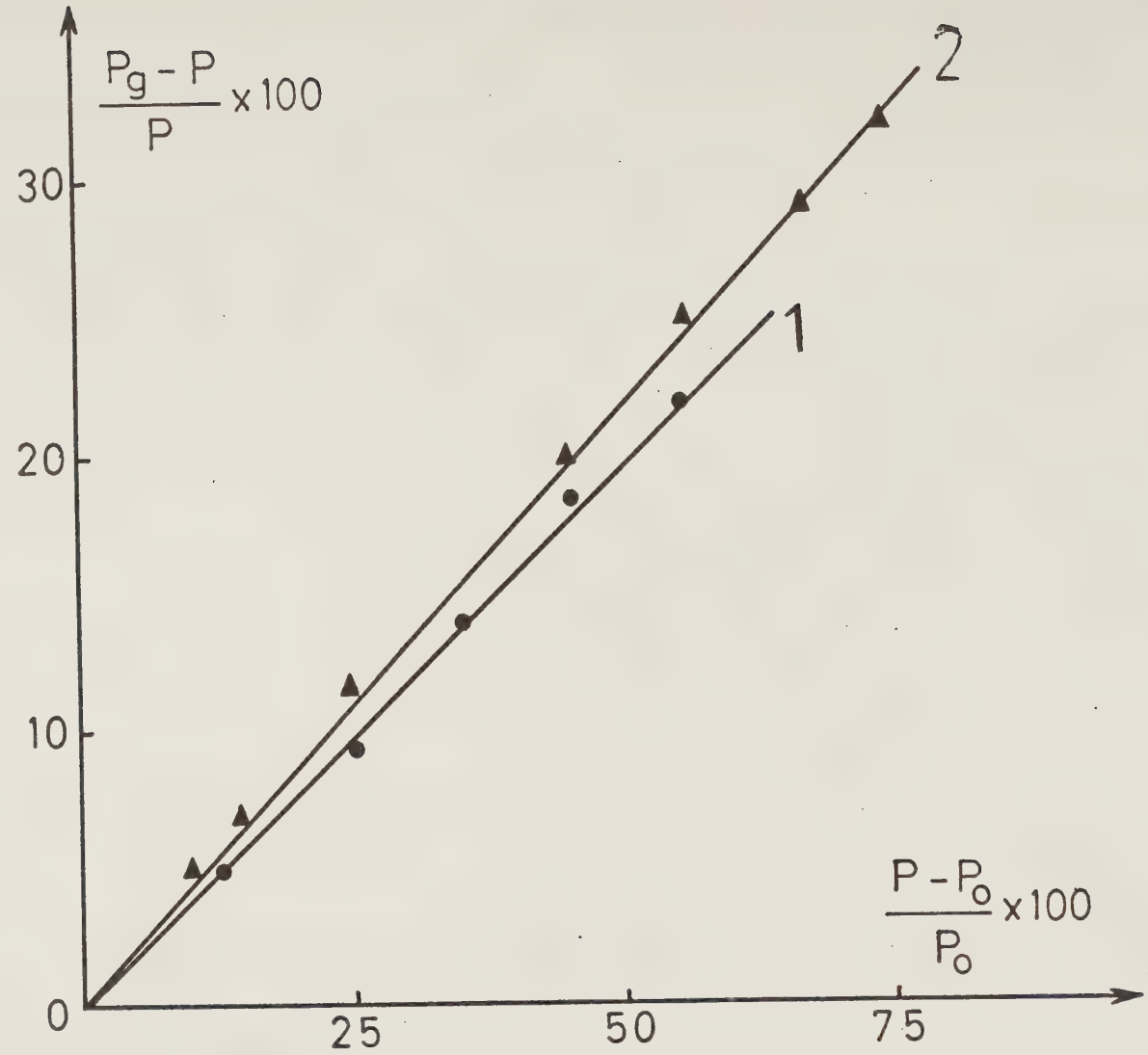


Figure 20 : Influence de la température de gonflement dans l'eau sur la variation du taux de gonflement en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 196 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 40 % de monomère.
Courbe 1 : 25°C ; courbe 2 : 40°C.

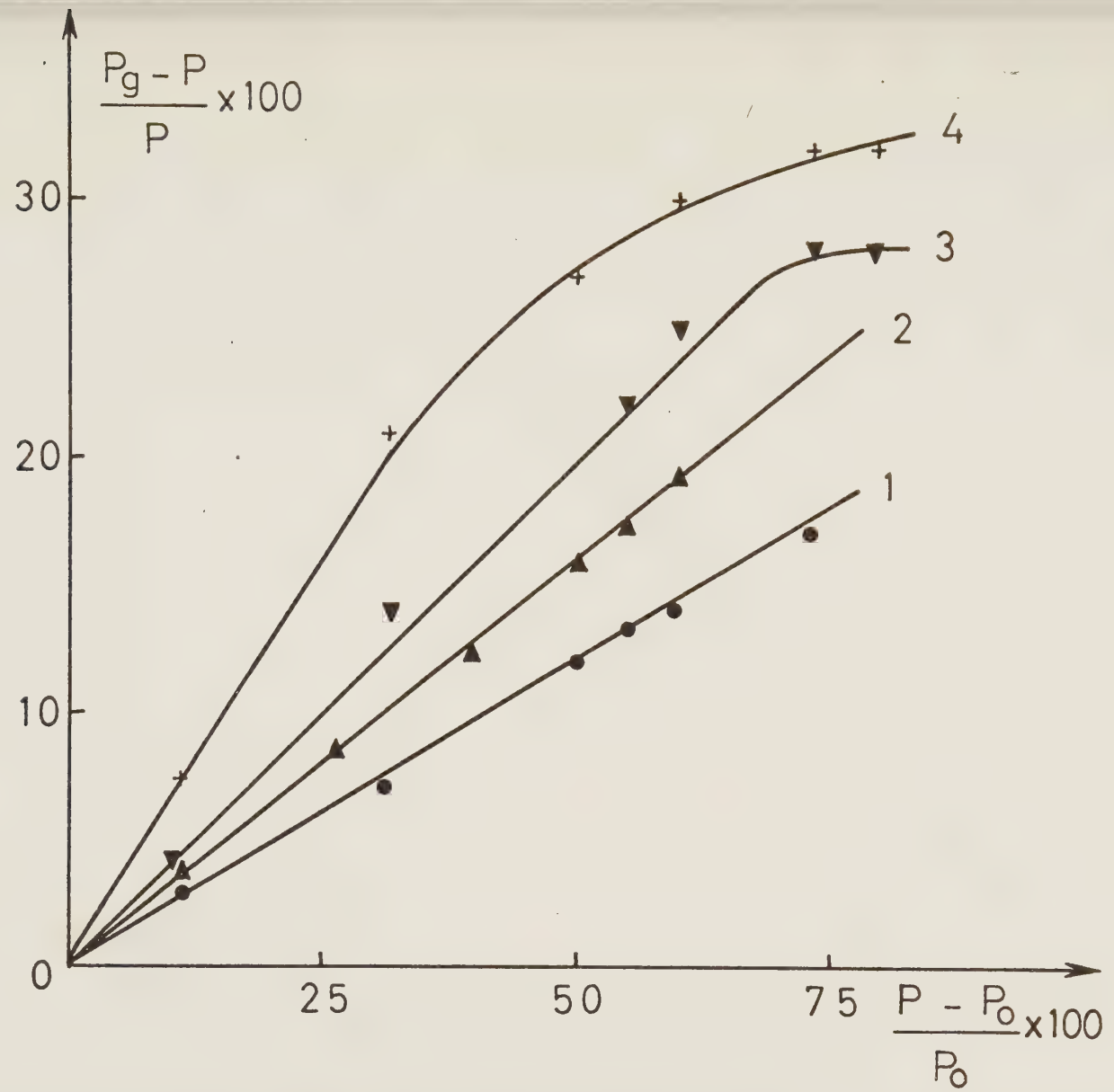


Figure 21 : Influence de la température sur la variation du taux de gonflement dans l'eau en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 35 % de monomère.
1 : 25°C ; 2 : 40°C ; 3 : 60°C ; 4 : 80°C.

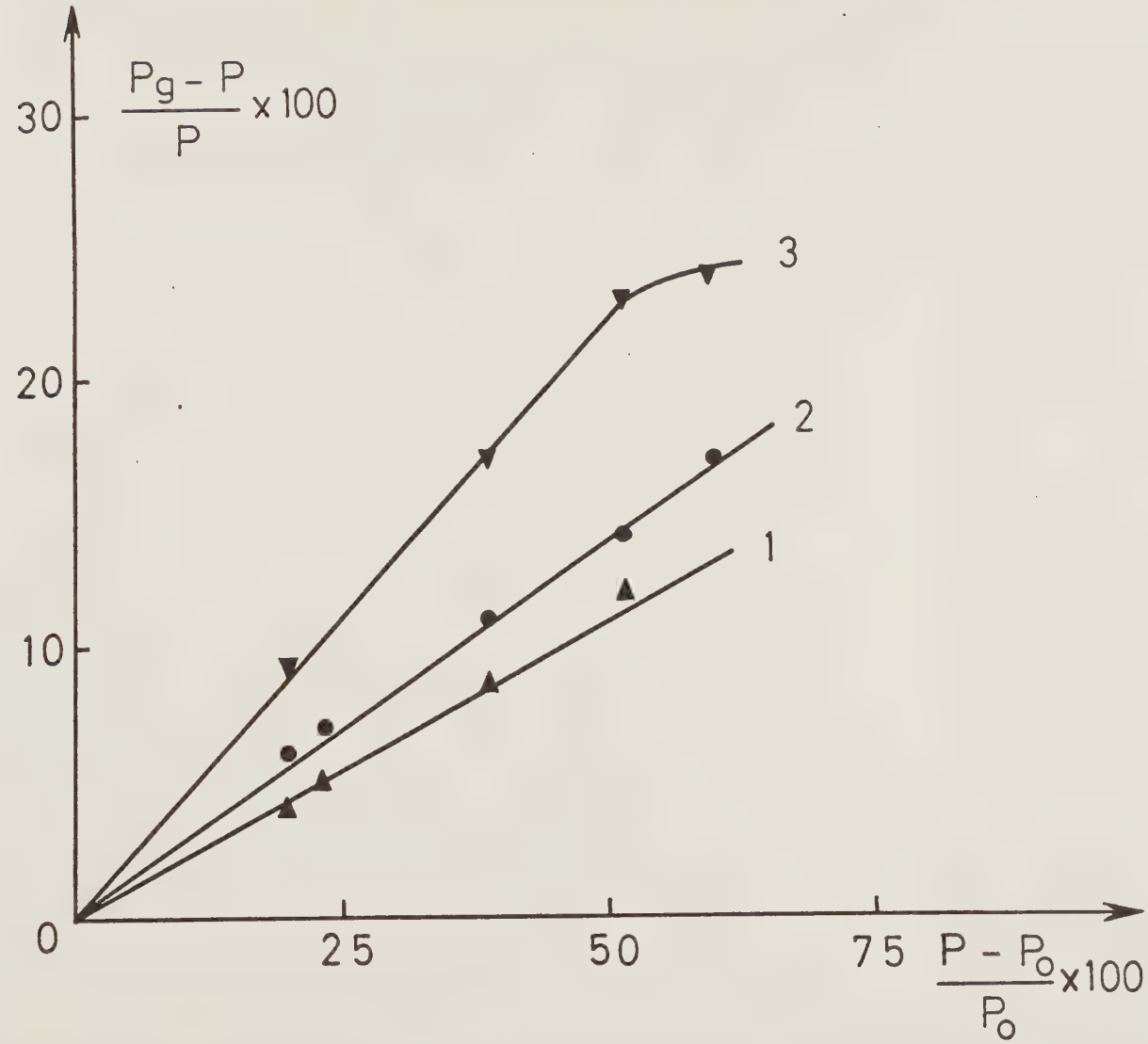


Figure 22 : Influence de la température de gonflement dans l'eau sur la variation du taux de gonflement en fonction du taux de greffage. Films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 30 % de monomère. 1 : 25°C ; 2 : 40°C ; 3 : 60°C.

pesées. On observait systématiquement une augmentation du poids initial de l'ordre de 2 à 3 %, due probablement à une occlusion du solvant. Pour pallier cette difficulté d'évaluer la composition réelle nous l'avions calculée par microanalyse. A partir de ces données on peut constater que les membranes ne subissent aucun dégreffage, leur composition restant inchangée. Ceci permet de conclure sur la bonne tenue des échantillons aux températures relativement élevées.

Des essais ont été effectués pour déterminer une désorption éventuelle des membranes gonflées. Nous avons procédé de la manière suivante :

des échantillons, dont les taux de greffage varient de 10 à 70 % sont gonflés à saturation dans l'eau à 25°C et on détermine leur taux de gonflement. Ensuite ils sont immédiatement mis à gonfler à 40°C et leur gonflement remesuré. Puis ils sont replongés dans l'eau à 25°C. Nous n'avons observé aucune diminution du poids gonflé entre 40 et 25°C. Le gonflement des membranes est donc irréversible dans l'eau entre les deux températures.

Les figures 23 et 24 qui représentent la variation du taux de gonflement en fonction du taux de greffage, montrent que le gonflement à l'équilibre dans l'eau à 25°C, croît légèrement avec la température utilisée lors du greffage. Ces résultats correspondent aux échantillons préparés sous 75 rad.mn^{-1} à partir des mélanges à 25 % de monomère (Fig. 23) et 30 % (Fig. 24) respectivement.

III. 3.3. Influence de la nature des solvants sur le gonflement

Un essai de gonflement dans le chlorure de méthylène a été effectué pour une membrane greffée à 8 % (I = 75 rad.mn^{-1} ; T = 20°C ; 30 % NVP). Le taux de gonflement atteint est très élevé : 700 % ; la membrane devient fragile et se déchire facilement. Par ailleurs l'extraction est importante. Nous n'avons pas effectué d'autres essais avec ce solvant.

Nous avons comparé le gonflement à 25°C dans l'eau et le méthanol des échantillons greffés à 27 et 49 %, pré- ⟶

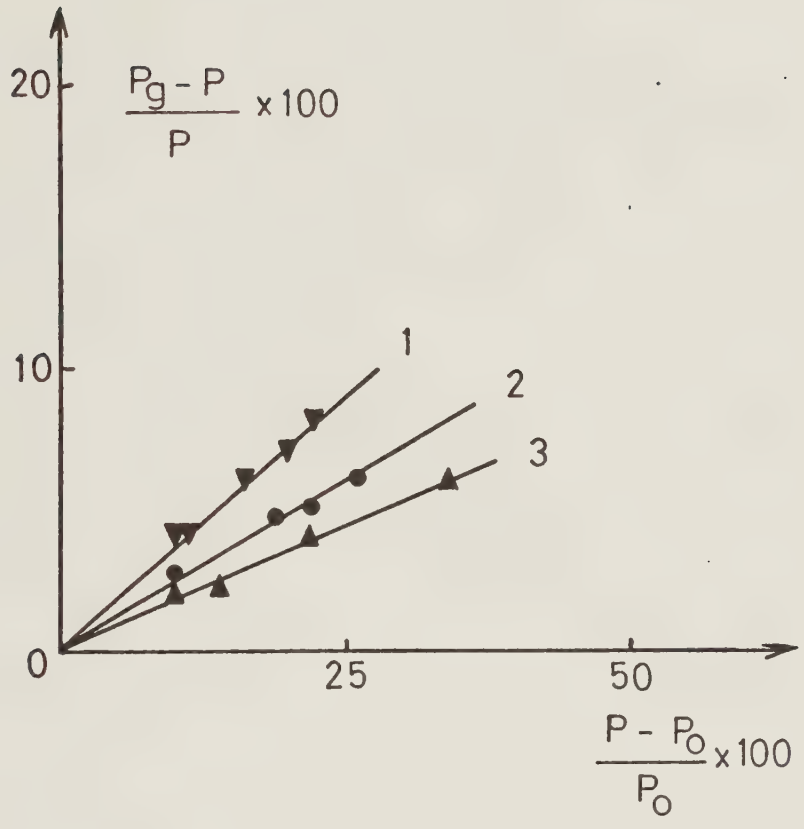


Figure 23 : Influence de la température utilisée lors du greffage sur la variation du taux de gonflement dans l'eau à 25°C pour des films préparés à 75 rad.mn^{-1} dans un mélange à 25 % de monomère. 1 : 60°C ; 2 : 40°C ; 3 : 20°C.

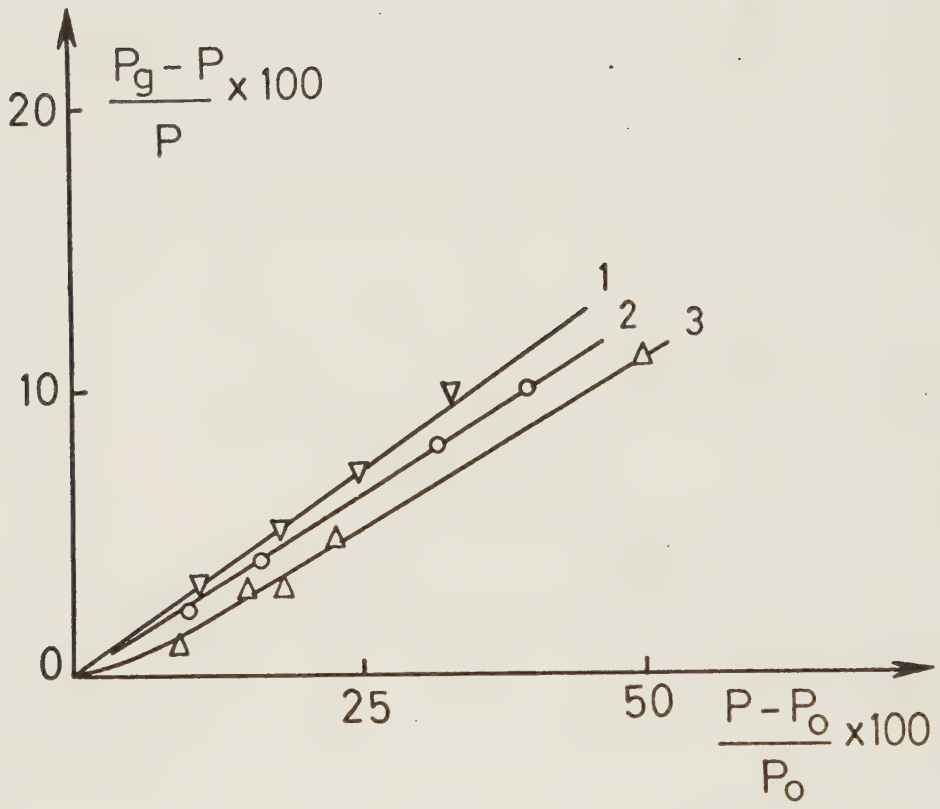


Figure 24 : Influence de la température utilisée lors du greffage sur la variation du taux de gonflement dans l'eau à 25°C pour des films préparés à 75 rad.mn^{-1} dans un mélange à 30 % de monomère. 1 : 60°C ; 2 : 40°C ; 3 : 20°C.

parés à 20°C sous 75 rad.mn^{-1} et avec 30 % de NVP. Le méthanol est meilleur solvant de la PNVP que l'eau. Les membranes examinées ici attestent également une affinité d'absorption plus prononcée avec le méthanol ; ainsi leur vitesse de gonflement et le taux de gonflement à l'équilibre sont plus élevés dans le méthanol que dans l'eau (Fig. 25).

III. 3.4. Influence de la température de gonflement dans le méthanol

Les mesures de gonflement dans le méthanol à des températures variant de 25 à 80°C ont été effectuées avec des membranes à taux de greffage compris entre 15 et 58 %. Sur la figure 26 nous avons porté le taux de gonflement limite en fonction de l'inverse de la température, en coordonnées semi-logarithmiques. On observe que :

- le taux de gonflement limite augmente avec la température pour un taux de greffage donné ;
- le diagramme montre une cassure entre 50 et 60°C qui correspond probablement à la température de transition vitreuse du PVC greffé et gonflé. Rappelons que la température de transition vitreuse du PVC "Armodur" initial est de 70°C. Il est à noter qu'après gonflement les films sont souples (plastification par le méthanol).

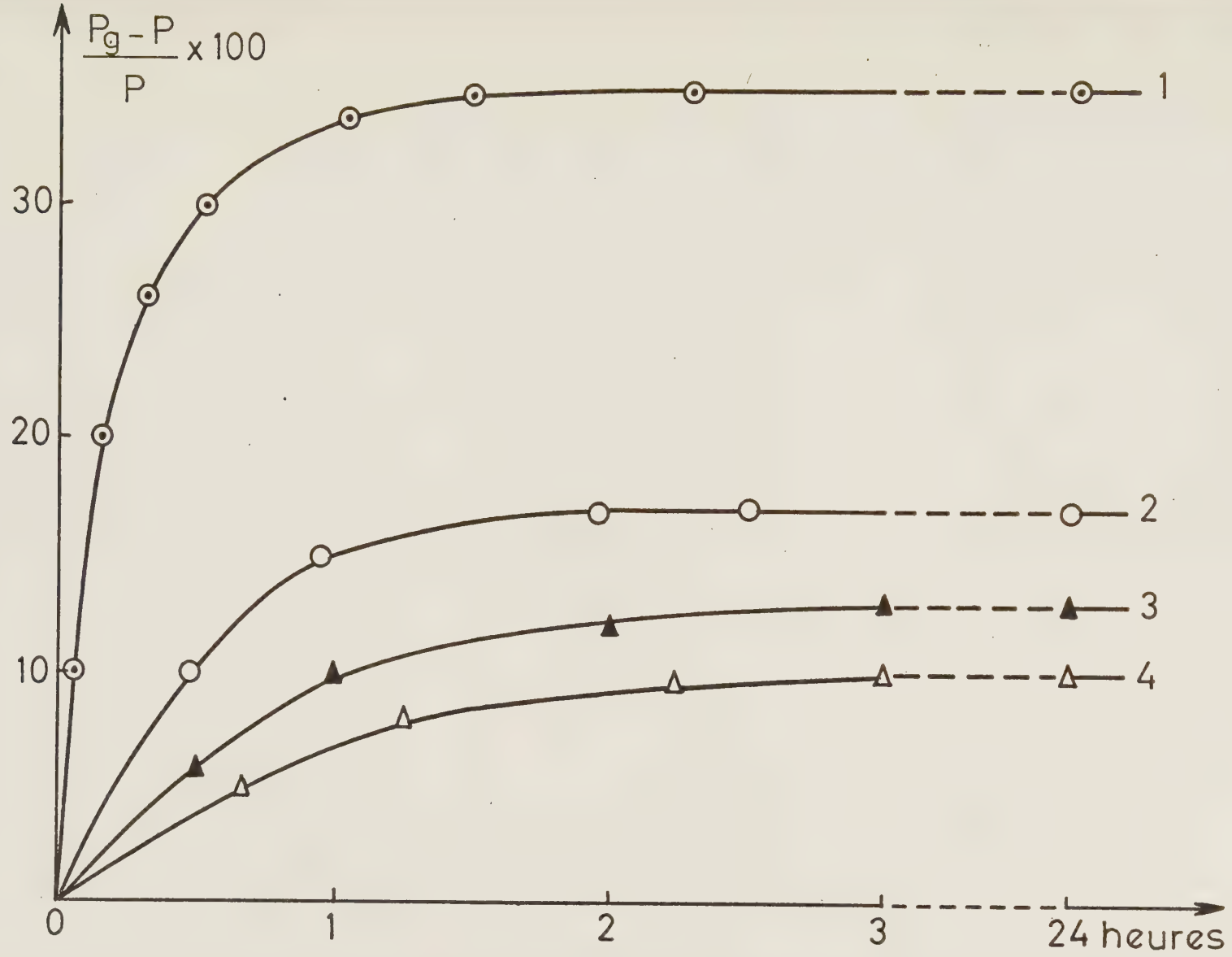


Figure 25 : Influence de la nature des solvants sur la variation du taux de gonflement à 25°C pour des films préparés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange à 30 % de monomère.
Méthanol : courbe 1 : (T_{gr} = 49 %) ; courbe 3 : (T_{gr} = 27 %)
Eau : " 2 : (" = 49 %) ; " 4 : (" = 27 %)

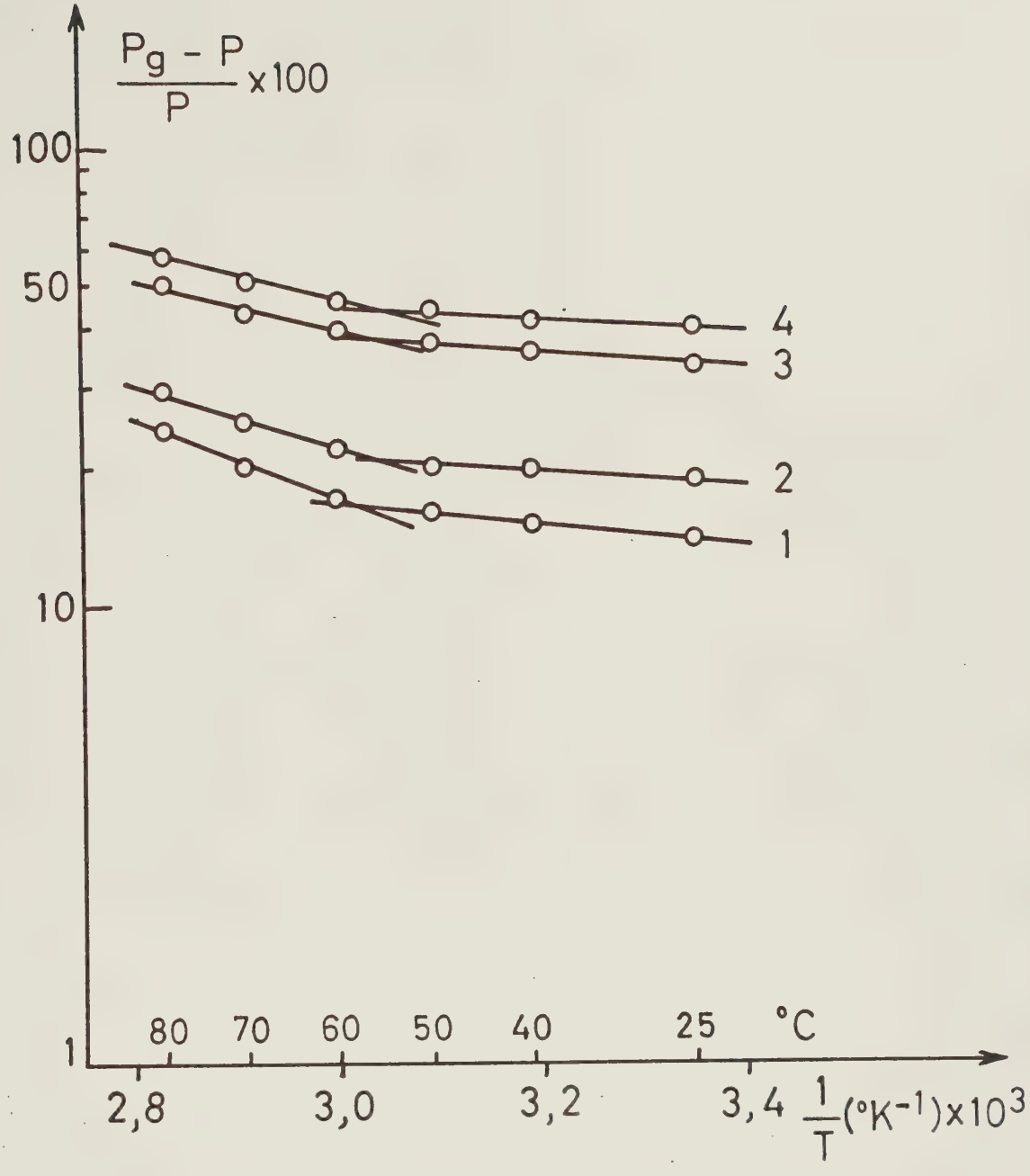


Figure 26 : Diagramme d'Arrhénius du gonflement dans le méthanol des films de PVC greffés sous 75 rad.mn^{-1} à 20°C dans un mélange contenant 30 % de monomère et 70 % de méthanol, à différents taux de greffage.
1 : 15 % ; 2 : 26 % ; 3 : 50 % ; 4 : 58 %.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

IV. 1. CINETIQUE DE LA REACTION DE GREFFAGE

IV. 1.1. Influence de la concentration du monomère

Pour 30, 35 et 40 % de monomère, on observe (Fig. 5) une auto-accélération. Elle est due à un effet de gel, car les chaînes croissantes sont plus ou moins fortement occlues dans le milieu réactionnel. La réaction de terminaison, par interaction de deux chaînes croissantes, est ralentie.

De plus, la vitesse de la réaction croît au fur et à mesure que la réaction progresse, car la concentration en NVP croît autour des chaînes croissantes. Au début de la réaction, le polymère est gonflé à l'équilibre, puis une quantité supplémentaire de monomère diffuse dans le film et conduit à une accélération de la réaction dont la vitesse est donnée par la relation :

$$V = k_p (R^{\cdot}) (M) \qquad (1)$$

Pour 25 % de monomère (courbe 4, Fig. 5), $\beta = 1$. Nous sommes dans le cas d'une polymérisation normale sans effet de gel. On pourrait en conclure qu'une diminution de la concentration en NVP est d'accroître la mobilité des chaînes croissantes (18 et 25). Ce phénomène est illustré par le fait, que les vitesses instantanées augmentent avec la concentration de monomère, pour les taux de conversion élevés, mais qu'elles diminuent pour les taux de conversion inférieurs à 10 % (Fig. 6). La vitesse initiale de greffage est la plus élevée pour les films qui gonflent le moins.

Ce résultat est inattendu, si l'on considère seulement la relation classique, (équation (1) ci-dessus

selon laquelle la vitesse est proportionnelle à la concentration du monomère. Dans ce cas, il faut donc tenir compte du fait que, la vitesse globale donnée par l'équation suivante :

$$V = G(R^{\cdot})\ I^{1/2}\ \frac{k_p}{k_t^{1/2}}\ (M) \qquad (2)$$

est déterminée par la vitesse de terminaison, qui est d'autant plus grande, que la mobilité des chaînes croissantes est élevée, c'est-à-dire que le film est plus fortement gonflé.

IV. 1.2. Effet de la température d'irradiation sur la cinétique de greffage

Les résultats obtenus, montrent que la température joue un rôle très important, dans une réaction aussi complexe que le greffage en milieu hétérogène.

Une élévation de la température accèlère la réaction de propagation, comme dans les polymérisations classiques car la vitesse instantanée de greffage, est égale à la vitesse de propagation des chaînes en croissance :

$$V_p = k_p\ (P^{\cdot})\ (M) \qquad (1)$$

où - k_p la constante de vitesse de propagation croît avec la température, ceci en relation avec l'énergie d'activation, que nécessite la réaction de propagation.

- $(P^{\cdot})$ est la concentration stationnaire des chaînes croissantes, qui est déterminée par les valeurs relatives de la vitesse d'amorçage et de la vitesse de terminaison (respectivement $v_a = G(R^{\cdot})\ I$ et $v_t = k_t\ (R_m^{\cdot})^2$.

- La concentration du monomère (M) dépend du taux de greffage atteint et surtout de la température. En effet, (chap. III, Fig. 4), le gonflement des films de PVC est, d'autant plus important, que la température est élevée.

Le coefficient β prend des valeurs différentes,

suivant la concentration du monomère et la température de greffage. Pour 25 % de monomère, $\beta = 1$, quelle que soit la température . On obtient des droites parallèles, dans un grand intervalle de conversion , mais à 30 % de monomère, β varie de 1,2 à 20°C à 0,91 à 40° et 0,74 à 60°C. Cette différence montre, que β représente une grandeur empirique, dont la valeur dépend des principaux paramètres de la cinétique de greffage : température, vitesse de diffusion du monomère, degré d'occlusion des chaînes croissantes.

Sur la figure 12, on voit que les vitesses instantanées diminuent, quand la température augmente. On peut conclure, que l'effet principal de l'élévation de température est de diminuer la viscosité du milieu réactionnel, d'accroître la mobilité des chaînes croissantes, ce qui accélère la réaction de terminaison bimoléculaire.

Les résultats précédents montrent, que la longueur des branches greffées est d'autant plus grande, que la concentration du monomère est plus faible et que la température de la réaction est plus basse. Cette remarque est importante pour l'interprétation du gonflement des films greffés.

L'énergie d'activation égale à -1,70 Kcal·mole^{-1} pour une concentration de 25 % de NVP, montre que dans l'équation (2) qui donne l'énergie d'activation globale :

$$E_g = 1/2\ E_a + E_p - 1/2\ E_t \qquad (2)$$

E_a étant nulle, l'équation se réduit à

$$E_g = E_p - 1/2\ E_t$$

soit $\quad E_p - 1/2\ E_t < 0 \quad$ d'où $\quad E_p < 1/2\ E_t$

L'énergie d'activation de la réaction de terminaison est, au moins, deux fois supérieure à l'énergie de propagation. Un résultat analogue a été obtenu par LANGNER et WUCKEL (42), lors du greffage du styrène sur des films de PVC et par ZEPPENFELD et WUCKEL (41), lors du greffage de l'acrylonitrile sur le PVC ($E \simeq - 5,2$ Kcal·mole^{-1}), ces résultats ayant été obtenus par

la méthode par préirradiation.

IV. 2. GONFLEMENT DES MEMBRANES

Le but essentiel du présent travail était la préparation des membranes hydrophiles, à base de poly(chlorure de vinyle). Pour cela, nous avons choisi de fixer, dans les films en PVC, des branches en polyvinylpyrrolidone, en utilisant la technique de greffage radiochimique directe. Ce dernier composé, non-ionisable, est parfaitement hydrophile. Rappelons que son monomère dissout le PVC. Or pour la commodité du travail, et en particulier, pour examiner les propriétés des produits finaux, il a été indispensable de maintenir le polymère de base, sous la forme de films. Pour satisfaire à cet impératif, nous avons choisi de synthétiser les membranes, dans les solutions diluées de monomère, dans un précipitant du PVC.

L'étude préliminaire nous a guidé vers le méthanol ; les mélanges constitués de 25 à 40 % de monomère dans ce dernier, assurent, aussi bien une vitesse convenable de pénétration du liquide dans le film, qu'une quantité suffisante, pour que la polymérisation ait lieu, sans nuire toutefois, à l'intégrité des échantillons, même aux températures assez élevées.

Les propriétés des membranes sont tributaires, non seulement de leur composition chimique, mais également de leur structure. En partant d'un polymère de base donné et qui, à priori, ne subit pas de modification sous le rayonnement, les doses utilisées étant peu élevées, nous avons opté à varier les paramètres du second composant des membranes, la polyvinylpyrrolidone. La modification des conditions d'irradiation pendant la synthèse, l'utilisation de débits de dose, de températures ou encore de degrés de dilution de monomère différents mènent à la formation des chaînes de longueur variable. En nous basant sur ces considérations, nous avons décidé de préparer des séries de membranes, qui, tout en ayant une composition identique ou proche, seront différenciées par leur longueur de chaînes, soit encore, en ayant une structure identique, ou proche, elles varieront par leur composition.

Les études sur le gonflement des films de PTFE, greffé de styrène (22), d'acide acrylique (38), et de N-vinylpyrrolidone (46), ont montré que pour un taux de greffage donné, le gonflement des films greffés dépend, en général, des conditions suivantes de greffage :

a) intensité du rayonnement ;
b) température de la réaction ;
c) concentration du monomère dans le mélange réactionnel.

En effet, tous ces facteurs influencent la masse moléculaire des branches greffées et il a paru justifié de relier la variation du gonflement, à la longueur des greffons. Ces travaux permettent, en particulier, de conclure, que le gonflement limite des membranes croît avec la longueur des branches greffées. Toutefois, ces conclusions ne peuvent être généralisées à tous les films greffés de monomère hydrophile ou soluble dans d'autres solvants. Ainsi, un résultat inattendu a été obtenu, lors du gonflement des films de PVC greffés d'acide méthacrylique (36). Dans les solvants, tels que l'eau ou le méthanol, ces films gonflent très faiblement, quel que soit le taux de greffage. Ces films diffèrent radicalement des membranes permsélectives, préparées à base de polytetrafluoroéthylène et contenant de l'acide acrylique, qui gonflent dans l'eau, à partir de faibles taux de greffage (< 5 %). Ces résultats montrent, que la présence dans un film, d'un constituant hydrophile, ne suffit pas, pour qu'il acquiert des propriétés hydrophiles. Les comportements variables sont dus, probablement à une microstructure différente des films greffés (26).

IV. 2.1. Effet de la concentration en N-vinylpyrrolidone dans le mélange réactionnel

Nous avons observé (Fig. 17), que pour un taux de greffage donné, une membrane gonfle d'autant plus, qu'elle était préparée, à partir d'un mélange plus riche en monomère. Or, nous avons montré ci-dessus, que la longueur des branches greffées est d'autant plus grande que la concentration du monomère est plus faible. On peut en conclure, que ce sont

les membranes qui possèdent les branches les plus courtes qui gonflent le plus. Un résultat opposé a été trouvé pour les membranes de PTFE greffées d'acide acrylique (38) et de N-vinylpyrrolidone (46).

IV. 2.2. Effet de la température d'irradiation

Lors de la réaction de greffage étudiée, la température a moins d'effet sur la longueur des chaînes que le facteur concentration en NVP. Les résultats des figures 23 et 24 montrent que, lorsque la température de préparation des membranes augmente, leur taux de gonflement croît. Or, l'effet principal de l'élévation de température est d'accroître, au cours de la réaction de greffage, la mobilité des chaînes croissantes, de diminuer la viscosité du milieu réactionnel, ce qui doit accélérer la réaction de terminaison bimoléculaire. Ce processus conduirait à des greffons de PNVP de courtes longueurs, quand la température augmente. Un effet contraire a été obtenu pour des membranes de PTFE greffées de NVP : l'augmentation de la température d'irradiation favorise la formation de longues branches greffées. Dans ce cas, les membranes, ayant les branches de PNVP les plus longues, gonflent le plus.

IV. 2.3. Effet de la température de gonflement

Une propriété intéressante des membranes est la variation du taux de gonflement avec la température (Fig. 21 et 22). Les membranes gonflées deviennent souples, ce qui suggère, que le PVC greffé est modifié par le processus de gonflement.

On remarque, sur la figure 26 que les courbes représentées par deux portions linéaires sont séparées par un domaine de température entre 50 et 60°C. Ce comportement qui varie très légèrement suivant le taux de greffage, peut être associé, probablement à une transition vitreuse du copolymère à l'état gonflé.

Ce domaine de transition a déjà été observé entre 50 et 60°C, par CHAPIRO et GOULOUBANDI, qui suggèrent que l'accroissement du taux de gonflement aux températures élevées, résulte d'une relaxation des chaînes de PVC au-dessus de T_g.

Les membranes sont donc plastifiées en présence d'eau ou de méthanol. Lors du refroidissement du PVC greffé de NVP, il ne se produit aucune désorption du solvant.

Ces expériences suggèrent, que le PVC reste dans la configuration relaxe et que l'enchevêtrement des macromolécules tend à demeurer permanent, n'entraînant aucune diminution du taux de gonflement à l'équilibre.

IV. 2.4. Influence de la nature des solvants sur le gonflement des membranes

Le taux de gonflement limite des membranes est deux fois plus important, dans le méthanol, que dans l'eau (Fig.25). La structure de l'eau, à l'état liquide, est un des facteurs qui permet d'expliquer ce comportement. De nombreuses études (51, 52) ont établi que les molécules d'eau s'auto-associaient par liaison hydrogène, ce qui permettait de concevoir une disposition ordonnée où chaque atome d'oxygène est au centre d'un tetraèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'hydrogène. Ces "clusters" comportent, parfois, une centaine de molécules d'eau, et peuvent demeurer en équilibre, avec les molécules d'eau non liées. Les groupes polaires de la poly N-vinylpyrrolidone (C=O), greffée dans le PVC, pourront diminuer cette auto-association. En présence d'un copolymère, comportant des groupements hydrophiles et hydrophobes, une compétition aura lieu, mais le comportement de l'eau, dans un réseau macromoléculaire, sera difficile à prévoir (53, 54).

Le méthanol ne possède qu'un seul hydrogène lié à l'oxygène et forme des chaînes n-mères, dans lesquelles le nombre de molécules associées ne dépasse pas 7 (55). Or la masse moléculaire (32) du méthanol étant, environ, deux fois plus élevée que celle de l'eau (18) le rapport $\left(\frac{\text{taux de gonflement}}{\text{Poids moléculaire}}\right)$ demeure constant. La vitesse de diffusion du méthanol sera plus rapide, que celle de l'eau.

CONCLUSION

Au cours du présent travail, le greffage de la N-vinylpyrrolidone dans la masse de films de PVC a été réalisé en utilisant la méthode radiochimique directe. En diluant le monomère dans le méthanol, il est possible de conserver la texture des films de poly(chlorure de vinyle) et de ralentir la réaction d'homopolymérisation. Nous avons cherché à préciser l'influence des paramètres cinétiques, qui sont l'effet de gel et la diffusion des chaînes croissantes, sur la réaction de greffage. Celle-ci est perturbée par un effet physique dû à une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel par la formation d'homopolymère. Quand le milieu réactionnel devient trop visqueux, la mobilité des chaînes croissantes diminue et il en résulte que la réaction de terminaison se trouve fortement ralentie.

Des résultats inattendus de l'effet de la température, lors du greffage radiochimique de la NVP, en solution à 75 % de méthanol, ont été obtenus. L'énergie d'activation globale de cette réaction est égale à -1,71 Kcal.mole^{-1}. Pour rendre compte de ce phénomène, nous avons admis, qu'une élévation de la température a pour effet principal de diminuer la viscosité du milieu, et, donc de favoriser la réaction de terminaison, par recombinaison des chaînes croissantes.

Le greffage des films de PVC hydrophobe a fait apparaître une propriété fondamentale, pour son utilisation en tant que biomatériau : son hydrophilie. Ce caractère hydrophile a été mesuré, par des essais de gonflement dans l'eau, ce qui nous a permis, de déterminer la stabilité de la fixation des greffons et d'évaluer le degré d'hydrophilie.

Nous avons trouvé, que le taux de gonflement des membranes, pour un taux de greffage donné, est d'autant plus grand que :

- le mélange initial est riche en monomère ;
- la température d'irradiation est plus élevée.

Ceci montre, que le taux de gonflement est d'autant plus élevé que la longueur des branches greffées est plus courte, puisque

cette dernière varie, dans le même sens en fonction des facteurs examinés. La variation du taux de gonflement, en fonction de la nature des solvants utilisés, à différentes températures, montre l'importance de la microstructure des copolymères greffés et de l'auto-association des solvants. Ces effets quantitatifs sont difficiles à expliquer par les interactions polaires de type copolymère-solvant ou branches greffées-solvant. Une autre propriété intéressante des membranes greffées est la variation irréversible du gonflement avec la température. Une élévation de la température provoque une relaxation des chaînes de PVC dans le film gonflé et ce phénomène n'est pas reversible lorsqu'on abaisse la température.

Enfin une étude détaillée de la microstructure des films de PVC permettrait d'expliquer l'ensemble de leurs propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. BOUBY, A. CHAPIRO, M. MAGAT, E. MIGIRDICYAN, A. PREVOT-BERNAS, L. REINISH et J. SEBBAN, Actes de la Conférence Internationale "L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques", Nations Unies, Genève, 1956, 7, 612.

2. A. CHAPIRO, M. MAGAT et J. SEBBAN, B.F. n° 1130099, délivré en 1956 au C.N.R.S.

3. A. CHAPIRO, Ind. Plastiques Modernes, 1957, 2, 34

4. S.H. PINNER et V. WYCHERLEY, Plastics, 1957, Dec. 22.

5. J. SEBBAN-DANON, M. JOBARD, M. LAUTOUT, M. MAGAT, M. MICHEL, M. RIOU et C. WIPPLER, J. Polym. Sci., 1959, 34, 517

6. M. JOBARD, B.F. n° 1160849, délivré en 1958 à la Société Saint-Gobain.

7. M. VAILLANT et M. RIOU, B.F. n° 164023 délivré en 1958 à la Société Péchiney.

8. Brevet I.G. Farbenindustrie, A. Wein Chimie de l'acétylène et de l'éthylène, 1948

9. FIKENTSHER et ENLE, Modern Plastic, 1945, 23, 157

10. L.B. JENKINS et al. A.M.A. Arch. Surg., 1972, 72, 612

11. B. RICHARDS et H. PERSIDSKY, J. Cardiovasc. Surg., 1964, 5, 313

12. C.C. OLDENBURG, Ind. Engng Chem. Progress Design and Development, 1967, 6, 1, 111

13. R.E. SPARKS, T.L. BLANEY et O. LINDAN, Chem. Engng. Progn. Symp., 1966, Ser. 62, 2

14. A. CHARLESBY, "Atomic Radiations and Polymers", Pergamon London, 1960

15. A. CHAPIRO, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems" Interscience, New-York, 1962, p. 352

16. T.L. COTTREL, The Strengths of Chemical Bonds, 2e édition, Butterworth, Londres, 1958

17. R. GAUTRON et C. WIPPLER, Ind. Plast. Modern., 1960, 12-8, 37

18. A. CHAPIRO, J. Chim. Phys., 1956, 53, 895

19. J. DOBBO et M. SOMOGYI, J. Chim. Phys., 1959, 56, 863

20. A. CHAPIRO, Revue Générale du Caoutchouc, Avril 1962

21. A. HEINGLEIN, SNABEL et K. HEINE, Angew Chem., 1958, 70, 461

22. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1959, 34, 481

23. A. CHARLESBY et S.H. PINNER, Ind. Plast. Modern., 1957, 9, 43

24. A. CHAPIRO, M. MAGAT, B.F. n° 692736.

25. F.R. MAYO, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1289

26. M. FOËX, Thèse, Orsay, 1976

27. VIAL, Thèse, Paris, 1970

28. A. CHAPIRO, E. GOETHALS et A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. Phys., 1960, 57, 787

29. A. CHAPIRO et A. MATSUMOTO, J. Polym. Sci., 1962,57,743

30. A. CHAPIRO et A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. phys., 1963, 60, 1029

31. A. CHAPIRO et A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Polym. Sci., 1964, C-4, 1211

32. H. ROUDEIX, Proceedings of the Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 1964, p. 273, Budapest, Hongrie.

33. A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. Phys., 1966,63,863

34. N. OKADA, A. TORIKAĬ et I. SAKURADA, Ann. Rep. J.A.R.R.P., 1963, 5, 47

35. A. CHAPIRO et G. PALMA, Europ. Polym. J., 1967,3, 151

36. A. CHAPIRO et R. GOULOUBANDI, Europ. Polym. J., 1975, 11, 241

37. A. CHAPIRO et P. SEIDLER, Europ. Polym. J., 1965, 1, 189

38. A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. Phys., 1973,70,20

39. S. MIZRAHI, Thèse 3e cycle, Paris, 1975

40. A. CHAPIRO et Z. MANKOWSKI, Europ. Polym. J., 1966, 2, 163

41. G. ZEPPENFELD et L. WUCKEL, Plaste und Kaustchuck, 1965, 12, 140

42. H. LANGNER et L. WUCKEL, Proc. 2nd Internat. Sympos. Rad. Chemistry, Tihany, Mai 1966, p. 677, Acad. Sci. Hongrie.

43. A. CHAPIRO, M. FOËX et A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Europ. Polym. J., 1971, 7, 1241

44. R.J. CERESA, Block and graft copolymers, Butterworths, London, 1962

45. R. GOULOUBANDI et A. CHAPIRO, Europ. Polym. J., 1976, 12, 313

46. A. CHAPIRO, A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, G. MOREL et R. OPPELT, Europ. Polym. J., 1973, 9, 847

47. A. CHAPIRO, J. Chim. Phys., 1956, 53, 512

48. A. CHAPIRO,"Encyclopedia of Polymer Science and Technology" 1969, p. 710

49. A. CHAPIRO, G. BEX, A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, Adv. Chem. Ser., 1969, 91, 560

50. A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Thèse, Paris, 1965

51. H.S. FRANK et WEN YANG WEN, Discuss. Farad. Soc., 1957, 24, 133

52. G. NEMETY et H. SHERAGA, J. Chem. Phys., 1962,36, 3382

53. R.E. KESTINGS, Synthetic Polymeric Membranes, Mc.Gram Hill Book Company, 1971

54. R.E. KESTINGS et T.K. KWEI, Diffusion in Polymers, Ed. by J. Crank and G.S. Park, Acad. Press, London, 1968

55. F. FRANKS et D.J. IVES, Quat. Rev., 1966, 20, 1

56. H. ALI-MIRAFTAB, Résultats non publiés.

2162

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat 3° CYCLE

Thèse de ~~CHIMIE PHYSIQUE~~

Nom HADJADJ

Prénoms Abdel Ouahab

Date et lieu de naissance 11 Janvier 1951 à CLICHY LA GARENNE (Hauts de Seine)

SUJET :

Thèse : Membranes hydrophiles non-ionisables obtenues par greffage radiochimiques de la N-vinylpyrrolidone dans des films de poly (chlorure de vinyle).

Vu et approuvé :

Orsay, le 21 OCTOBRE 1976

~~Le Vice-Président du Centre d'Orsay~~

LES MEMBRES DU JURY:

Michel Magat

R. Lacaze

A. Bonnemay